

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



09/8904

日本国特許庁

25.02.00

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 14 APR 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 2月 1日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第024294号

出願人  
Applicant(s):

オーテックス株式会社

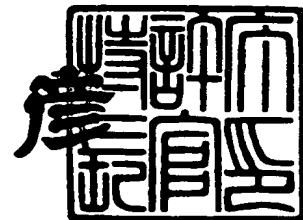
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3021209

【書類名】 特許願

【整理番号】 0035-01740

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C07F 17/00  
C08F 4/60

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡新利根町下太田 4 5 7 4 - 1 オーテックス株式会社 テクニカルセンター内

【氏名】 日和佐 伸

【特許出願人】

【識別番号】 391062573

---

【住所又は居所】 東京都新宿区富久町 1 6 - 5 新宿高砂ビル

【氏名又は名称】 オーテックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077861

【住所又は居所】 東京都千代田区神田神保町 2 - 5 開拓社ビル 4 階

【氏名又は名称】 朝倉 勝三

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009210

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

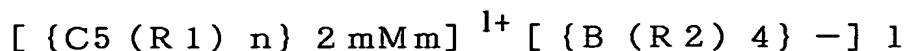
【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規なイオン会合体結晶性物質、その製法及び重合開始剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I)



(式中、Mは中心核遷移金属であり；C5はシクロペンタジエニルを表し；R1はシクロペンタジエニルの1個の炭素に結合する電子供与性又は求引性置換基、又は2個の隣接する炭素を橋架けする有機基であり；nは0ないし3であり；mは1又は2であり；1は1又は2であり；R2はホウ素原子(B)に配位する配位子であり、4つのR2は同一である)で表される新規なイオン会合体結晶性物質。

【請求項 2】

一般式 (I) における中心核遷移金属 (M) が、Ti、Zr、Fe、Ru、Os、Hf、V、Cr、Mo、Wでなる群から選ばれるものである、請求項 1 記載のイオン会合体結晶性物質。

【請求項 3】

一般式 (I) における前記電子供与性又は求引性置換基が、相互に同一又は相違するものであって、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ジアルキル基、シリル基、アシル基、シクロアルケニル基、アミノ基、カルボキシ基、有機ボリル基、ホスフィノ基、アルデヒド基、ヒドロキシ基、ビニル基でなる群から選ばれるものであり、2個の隣接する炭素を橋架けする有機基がアルキレン基である、請求項 1 記載のイオン会合体結晶性物質。

【請求項 4】

一般式 (I) で表されるイオン会合体結晶性物質を構成する単核又は二核構造のメタロセン誘導体カチオンが、アセチルフェロセニウム、tert-アミルフェロセニウム、ベンゾイルフェロセニウム、n-ブチルフェロセニウム、シクロヘキセニルフェロセニウム、シクロペンテニルフェロセニウム、1,1'-ジアセチルフェロセニウム、1,1'-ジn-ブチルフェロセニウム、N,N-ジメチルア

ミノメチルフェロセニウム、1,1'-ジメチルフェロセニウム、エチルフェロセニウム、(ジヒドロキシボリル)フェロセニウム、1-ヒドロキシエチルフェロセニウム、ヒドロキシメチルフェロセニウム、ビニルフェロセニウム、1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニウム、フェロセニウム、*t*-ブチルフェロセニウム、ジブチルフェロセニウム、ビス(シクロペンタジエニル)クロミウムカチオン、コバルトセニウム、ビス(シクロペンタジエニル)モリブデンクロライドカチオン、ビス(シクロペンタジエニル)オスミウムカチオン、ビス(*t*-ブチルシクロペンタジエニル)チタンクロライドカチオン、ビス(シクロペンタジエニル)ジカルボニルチタニウムカチオン、ビス(シクロペンタジエニル)チタンクロライドカチオン、ビス(シクロペンタジエニル)タングステンクロライドカチオン、ビス(1-プロピルペンタジエニル)タングステンクロライドカチオン、バナドセニウム、ビス(*n*-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムクロライドカチオン、ビス(*t*-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムクロライドカチオン、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムクロライドカチオン、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムクロライドカチオン、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムクロライドカチオン、ビス(インデニル)ジメチルジルコニウムカチオン、ビス(*t*-ブチルシクロペンタジエニル)ハフニウムクロライドカチオン、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ハフニウムクロライドカチオン、ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ハフニウムクロライドカチオン、ジフェロセン誘導体カチオンでなる群から選ばれるものである、請求項1記載のイオン会合体結晶性物質。

#### 【請求項5】

一般式(I)における配位子( $R^2$ )が、アリール基、ハロゲン化アリール基、ハロゲンハロホルム化アリール基、シクロアルキニル基、ハロゲン化シクロアルキル基、ハロゲン化シクロアルキニル基、シクロアルキルオキシ基、シクロアルケニルオキシ基、アルカジエニル基、アルカトエニル基、アルキニル基、ハロゲン化アルケニル基、ハロゲン化アルカジエニル基、ハロゲン化アルカトエニル基、ハロゲン化アルキニル基、複素環基でなる群から選ばれるものである、請求項1記載のイオン会合体結晶性物質。

## 【請求項 6】

一般式 (I) で表されるイオン会合体結晶性物質を構成する四座配位ボラート錯体アニオンが、テトラキス (4-フルオロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (4-フルオロピフェニル) ボラートアニオン、テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラートアニオン、テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス [4- (トリフルオロメチル) フェニル] ボラートアニオン、テトラキス (2,3,5,6-テトラフルオロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (3,4,5-トリフルオロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (3-フルオロプロパン) ボラートアニオン、テトラキス [3,5-ビス (1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル) フェニル] ボラートアニオン、~~テトラキス (2,4,6-トリフルオロフェニル) ボラートアニオン、~~テトラキス (ノナフルオロブチル) ボラートアニオン、テトラキス (パーフルオロヘキシル) ボラートアニオン、テトラキス (パーフルオロペンチル) ボラートアニオン、テトラキス (パーフルオロオクチル) ボラートアニオン、テトラキス (パーフルオロ-3-メチルブチル) ボラートアニオン、テトラキス (パーフルオロ-5-メチルブチル) ボラートアニオン、テトラキス (ヘプタフルオロプロピル) ボラートアニオン、テトラキス (3,5-ジクロロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (4-クロロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (ベンジルクロライド) ボラートアニオン、テトラキス (クロロベンジル) ボラートアニオン、テトラキス [2- (パーフルオロブチル) エチル] ボラートアニオン、テトラキス [2- (パーフルオロヘキシル) エチル] ボラートアニオン、テトラキス [2- (パーフルオロオクチル) エチル] ボラートアニオン、テトラキス [2- (パーフルオロ-7-メチルオクチル) エチル] ボラートアニオン、テトラキス [2- (パーフルオロ-5-メチルヘキシル) エチル] ボラートアニオン、テトラキス (2,2,3,3-テトラフルオロプロピル) ボラートアニオン、テトラキス (1H,1H,5H-オクタフルオロペンチル) ボラートアニオン、テトラキス (1H-パーフルオロヘキシル) ボラートアニオン、テトラキス (1,1-ジフルオロエチル) ボラートアニオン、

テトラキス〔3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル〕ボラートアニオン、テトラキス(4-トリフルオロメチルベンジル)ボラートアニオン、テトラキス(3,5-ジフルオロベンジル)ボラートアニオン、テトラキス(4-フルオロベンジル)ボラートアニオン、テトラキス(4-エトキシフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(4-メトキシフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(4,5-ジメトキシフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(4-ブチルフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(第3級-ブチルフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(フェニル)ボラートアニオン、テトラキス(ビフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(テルフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(メシチル)ボラートアニオン、テトラキス(ペンタメチルフェニル)ボラートアニオン、テトラキス〔3,5-(ジメチル)フェニル〕ボラートアニオン、~~テトラキス(シクロプロピル)ボラートアニオン、テトラキス(シクロブチル)ボラートアニオン、テトラキス(シクロヘキシル)ボラートアニオン、テトラキス(シクロペンチル)ボラートアニオン、テトラキス(シクロオクチル)ボラートアニオン、テトラキス(フェノキシブチル)ボラートアニオン~~でなる群から選ばれるものである、請求項1記載のイオン会合体結晶性物質。

#### 【請求項7】

カチオン重合性有機物質用の重合開始剤において、請求項1～6のいずれか1項記載のイオン会合体結晶性物質でなることを特徴とする、重合開始剤。

#### 【請求項8】

前記カチオン重合性有機物質が、メチロール性化合物、エチレン性不飽和化合物、ポリアセタール化合物、オルガノシロキサン化合物、ポリアミド化合物、及び複素環の中から選ばれる1つの化合物又は2以上の化合物の混合物である、請求項7記載の重合開始剤。

#### 【請求項9】

前記カチオン重合性有機物質が、オルガノシロキサン化合物、エポキシ化合物又はこれらの混合物である、請求項8記載の重合開始剤。

#### 【請求項10】

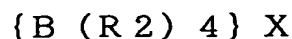
請求項1～6のいずれか1項記載のイオン会合体結晶性物質を製造する方法に



において、一般式 (I I)



(式中、M、C5、R<sup>1</sup>、m及びnは前記と同意義である)で表される単核又は二核構造のメタロセン誘導体と、一般式 (I I I)



(式中、R2は前記と同意義であり、Xはアルカリ金属原子である)で表される四座ボラート錯体化合物とを反応させることを特徴とする、イオン会合体結晶性物質の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、新規なイオン会合体結晶性物質、その製法及び当該イオン会合体結晶性物質でなるカチオン重合性有機物質用の重合開始剤に係る。

【0002】

【従来の技術】

カチオン重合性有機物質としては、メチロール性化合物、エチレン性不飽和化合物、ポリアセタール化合物、オルガノシロキサン化合物、ポリアミド化合物、複素環化合物等多数のものが知られている。

【0003】

これらの化合物を硬化(重合)させることによって得られる高分子生成物は、硬化物として各種の用途に利用されており、中でもエポキシ樹脂、シリコーン樹脂は、自動車産業、住宅・建材産業、土木・建築産業、航空機産業、電気・電子産業等の各種産業において接着剤、シール剤、塗料等として広く利用されている。

【0004】

エポキシ樹脂、シリコーン樹脂を生成する手段の1つであるエポキシ化合物、オルガノシロキサン化合物のカチオン重合反応は、重合触媒、重合開始剤の存在下で行われる。

【0005】

このような重合反応の多くは室温又は加熱条件下で行われることが知られているが、最近では、用途によっては光照射条件下で行うことが有利となるため、光重合反応用の触媒、開始剤についての研究が行われている。しかしながら、必ずしも十分な効果が達成されていない。

## 【0006】

光重合反応について、エポキシ化合物に関して代表的な例を挙げれば、光カチオン重合開始剤としては、孤立電子対を持つ元素を含み、これらの孤立電子対にプロトン又は他の陽イオン化合物が配位結合しているオニウム塩類があり、これらのオニウム塩類の具体例として芳香族ジアソニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩などがある。オニウム塩類の多くは、ハロゲン金属錯体アニオン ( $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$  など) を対イオンとして有している。

## 【0007】

これら公知の光重合反応開始剤の作用機序は、ジアソニウム塩、ヨードニウム塩及びスルホニウム塩については、初めに光照射によって活性種としてブレンステッド酸を生成させる。ついで、生成したブレンステッド酸がカチオン重合性有機物質と反応して重合鎖が生長する。

## 【0008】

他の例としてメタロセン錯体の塩があり、この塩については、光照射によって活性種としてルイス酸が生成し、これに対して単量体の挿入が行われて重合鎖が生長する。

## 【0009】

さらに、ボラート系対アニオンを含む光重合開始剤が特開昭 62-14304 号及び特開平 2-182701 号に開示されている。これによれば、光照射による露光で、錯体中のカチオン成分である染料が一重項状態に励起され、アニオン成分であるボラート塩から電子を受け取り、発生するボラートラジカルが配位子の一つを解離してラジカルを生成し、ラジカル重合反応を進行させる作用機構が開示されている。

## 【0010】

他の例としては、本願出願人に係る特公平 6-62692 号に開示された光重合開始剤がある。この光重合開始剤は、(a) ビスシクロペンタジエニル鉄誘導体及びキノイド類でなる電荷移動錯体と、(b) テトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩及びヘキサフルオロアンチモン酸塩でなる群から選ばれる少なくとも 1 の塩とを相互に作用させて得られる複合体で構成される。

## 【0011】

これに対して、オルガノシロキサン化合物の光重合反応に関しては、その例はほとんど見当たらず、わずかに、Kevin D. Belfieldら、「シクロシロキサンの光開始カチオン開環重合」, Polymer Bulletin 38, P165-168 (1997)に見られるのみである。これによれば、スルホニウム塩又はヨードニウム塩又はイミノスルホネート誘導体の存在下、紫外線に露光される際、ヘキサメチレンシクロトリシロキサンが溶液中又は無溶媒下で光開始カチオン開環重合を受けることが開示されている。

## 【0012】

一方、室温又は加熱条件下で行われる熱硬化（重合）反応について、エポキシ化合物の重合用触媒としては、3級アミン（たとえば、ベンジルメチルアミン、2,4,6-トリスジメチルアミノメチルフェノール等）、イミダゾール（たとえば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等）、ルイス酸（たとえば、BF<sub>3</sub>モノエチルアミン、BF<sub>3</sub>ピペラジン等）が知られている。

## 【0013】

また、オルガノシロキサン化合物の熱硬化反応は、付加型及び縮合型に大別されるが、前者では過酸化物、白金化合物が触媒として使用され、後者の場合には、金属カルボン酸塩が使用されている。

## 【0014】

## 【発明が解決しようとする課題】

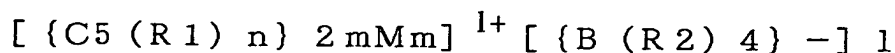
上述の如く、広く利用されているエポキシ樹脂及びシリコン樹脂ではあるが、各モノマーの硬化（重合）に当たり、特に熱重合及び光重合のための触媒、開始剤はエポキシ化合物及びオルガノシロキサン化合物のいずれに関しても全く異

るものが使用されており、ましてオルガノシロキサン化合物の光重合開始剤についてほとんど知られていない。

【0015】

【課題を解決するための手段】

発明者は、新たに、一般式 (I)



(式中、Mは中心核遷移金属であり；C5はシクロペンタジエニルを表し；R1はシクロペンタジエニルの1個の炭素に結合する電子供与性又は求引性置換基又は2個の隣接する炭素を橋架けする有機基であり；nは0ないし3であり；mは1又は2であり；1は1又は2であり；R2はホウ素原子 (B) に配位する配位子であり、4つのR2は同一である) で表されるイオン会合体結晶性物質を開発した。

【0016】

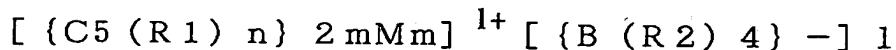
このイオン会合体結晶性物質は、カチオン重合性有機物質、特にエポキシ化合物及びオルガノシロキサン化合物のいずれに対しても、光重合性を発揮するだけでなく、熱重合性を発揮するとの極めて特異な性質を有することが見出された。

【0017】

従って、本発明の第1の目的は、一般式 (I) で表される新規なイオン会合体結晶性物質を提供することにある。

【0018】

本発明の第2の目的は、カチオン重合性有機物質用の重合開始剤において、一般式 (I)



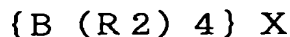
(式中、Mは中心核遷移金属であり；C5はシクロペンタジエニルを表し；R1はシクロペンタジエニルの1個の炭素に結合する電子供与性又は求引性置換基又は2個の隣接する炭素を橋架けする有機基であり；nは0ないし3であり；mは1又は2であり；1は1又は2であり；R2はホウ素原子 (B) に配位する配位子であり、4つのR2は同一である) で表されるイオン会合体結晶性物質であることを特徴とする重合開始剤を提供することにある。

## 【0019】

さらに、本発明の第3の目的は、前記一般式（I）で表される新規なイオン会合体結晶性物質を製造する方法において、一般式（II）



（式中、M、C<sub>5</sub>、R<sup>1</sup>、m及びnは前記と同意義である）で表される単核又は二核構造のメタロセン誘導体と、一般式（III）



（式中、R<sup>2</sup>は前記と同意義であり、Xはアルカリ金属原子である）で表される四座ボラート錯体化合物とを反応させることを特徴とするイオン会合体結晶性物質の製法を提供することにある。

## 【0020】

## 【発明の実施の形態】

本発明によるイオン会合体結晶性物質は、上記一般式（I）で表されるように、メタロセン誘導体カチオン及び同一配位子の四座配位ボラート錯体アニオンでなる。

## 【0021】

一般式（I）において、電子供与性又は求引性置換基は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、シリル基、ジアルキル基、アシル基、シクロアルケニル基、アミノ基、カルボキシ基、有機ボリル基、ホスフィノ基、アルデヒド基、ヒドロキシ基などである。具体的には、アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基の如き低級アルキル基、又はペンチル基、アミル基であり、シクロアルキル基はシクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基、シクロヘキシル基である。アリール基はフェニル基、ナフチル基等である。

## 【0022】

また、2個の隣接する炭素を橋架けする有機基はアルキレン基であり、たとえば、インデニル等  $[-(CH=CH)_n-]$ 、 $[-(CH_2)_n-]$ ：  $n=2\sim6$  である。

## 【0023】

シクロペンタジエニルの1個の炭素に結合する電子供与性又は吸引性置換基又

は2個の隣接する炭素を橋架けする有機基 ( $R^1$ ) は互いに同一であってもよく、異なっているともよい。

【0024】

また、一般式 (I) で表されるイオン会合体結晶性物質を構成するメタロセン誘導体カチオンとしては、1分子中の1つのシクロペンタジエニル上の置換基が、他のシクロペンタジエニル上の置換基との間で結合している単核構造のメタロセノファンカチオン、1分子中の1つのシクロペンタジエニル上の置換基が他の分子中のシクロペンタジエニル上の置換基と相互に結合している二核構造のジメタロセンカチオンであってもよく、又は2個の隣接する炭素を橋架けする有機基を有するインデニルであってもよい。

【0025】

一般式 (I) における中心核遷移金属 (M) は、~~Ti (IV)、Zr (IV)~~、Fe (III)、Hf (III)、V (III)、Cr (V)、Mo (V)、W (V)、Ru (III)、Os (III) でなる群から選ばれるものであり、好ましくはFe (III)、Ru (III)、Os (III) であり、特に好ましくはFe (III) である。

【0026】

上記メタロセン誘導体カチオンの具体的な例としては、アセチルフェロセニウム、tert-アミルフェロセニウム、ベンゾイルフェロセニウム、n-ブチルフェロセニウム、シクロヘキセニルフェロセニウム、シクロペンテニルフェロセニウム、1,1'-ジアセチルフェロセニウム、1,1'-ジn-ブチルフェロセニウム、N,N-ジメチルアミノメチルフェロセニウム、1,1'-ジメチルフェロセニウム、エチルフェロセニウム、(ジヒドロキシボリル)フェロセニウム、1-ヒドロキシエチルフェロセニウム、ヒドロキシメチルフェロセニウム、ビニルフェロセニウム、1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニウム、フェロセニウム、t-ブチルフェロセニウム、ジブチルフェロセニウム、ビス(シクロペンタジエニル)クロミウムカチオン、コバルトセニウム、ビス(シクロペンタジエニル)モリブנקロライドカチオン、ビス(シクロペンタジエニル)オスミウムカチオン、ビス(t-ブチルシクロペンタジエニル)チタンクロライドカチ

オン、ビス（シクロペンタジエニル）ジカルボニルチタニウムカチオン、ビス（シクロペンタジエニル）チタンクロライドカチオン、ビス（シクロペンタジエニル）タングステンクロライドカチオン、ビス（1-プロピルペンタジエニル）タングステンクロライドカチオン、バナドセニウム、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライドカチオン、ビス（t-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライドカチオン、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライドカチオン、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライドカチオン、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライドカチオン、ビス（インデニル）ジメチルジルコニウムカチオン、ビス（t-ブチルシクロペンタジエニル）ハフニウムクロライドカチオン、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ハフニウムクロライドカチオン、ビス（イソ-プロピルシクロペンタジエニル）ハフニウムクロライドカチオン、ジフェロセン誘導体カチオンがある。

#### 【0027】

一方、本発明のイオン会合体結晶性物質の対アニオンは四座配位ボラート錯体アニオン  $[B(R^2)_4]^-$  である。式中、 $R^2$  は中心核ホウ素原子（B）に配位する配位子であり、アリール基、ハロゲン化アリール基、ハロゲンハロホルムアリール基、シクロアルキニル基、ハロゲン化シクロアルキル基、ハロゲン化シクロアルキニル基、シクロアルキルオキシ基、シクロアルケニルオキシ基、アルカジエニル基、アルカトエニル基、アルキニル基、ハロゲン化アルケニル基、ハロゲン化アルカジエニル基、ハロゲン化アルカトエニル基、ハロゲン化アルキニル基、複素環基等の中から選ばれるが、四つの配位子（ $R^2$ ）は相互に同一である。また、隣り合う二つの配位子同士が化学的に結合され、1つのボラート錯体アニオン中に配位子同士をつなぐ2つの環を形成していてもよい。

#### 【0028】

上記四座配位ボラート錯体アニオンの具体的な例としては、テトラキス（4-フルオロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（4-フルオロビフェニル）ボラートアニオン、テトラキス〔3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ボラートアニオン、テトラキス（3,5-ジフルオロフェニル）ボラートアニ

オン、テトラキス〔4-（トリフルオロメチル）フェニル〕ボラートアニオン、  
 テトラキス（2,3,5,6-テトラフルオロフェニル）ボラートアニオン、テ  
 ラキス（1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル）ボラートアニオン、テトラ  
 キス（3,4,5-トリフルオロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（3-  
 フルオロプロパン）ボラートアニオン、テトラキス〔3,5-ビス（1,1,1,3  
 ,3,3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル）フェニル〕ボラートア  
 ニオン、テトラキス（2,4,6-トリフルオロフェニル）ボラートアニオン、テ  
 トラキス（ノナフルオロブチル）ボラートアニオン、テトラキス（パーフルオロ  
 ヘキシル）ボラートアニオン、テトラキス（パーフルオロペンチル）ボラートア  
 ニオン、テトラキス（パーフルオロオクチル）ボラートアニオン、テトラキス（  
 パーフルオロ-3-メチルブチル）ボラートアニオン、テトラキス（パーフルオ  
~~ロ-5-メチルブチル）ボラートアニオン、テトラキス（ヘプタフルオロプロピ~~  
 ル）ボラートアニオン、テトラキス（3,5-ジクロロフェニル）ボラートアニ  
 オン、テトラキス（4-クロロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（ベン  
 ジルクロライド）ボラートアニオン、テトラキス（クロロベンジル）ボラートア  
 ニオン、テトラキス〔2-（パーフルオロブチル）エチル〕ボラートアニオン、  
 テトラキス〔2-（パーフルオロヘキシル）エチル〕ボラートアニオン、テトラ  
 キス〔2-（パーフルオロオクチル）エチル〕ボラートアニオン、テトラキス〔  
 2-（パーフルオロ-7-メチルオクチル）エチル〕ボラートアニオン、テトラ  
 キス〔2-（パーフルオロ-5-メチルヘキシル）エチル〕ボラートアニオン、  
 テトラキス（2,2,3,3-テトラフルオロプロピル）ボラートアニオン、テト  
 ラキス（1H,1H,5H-オクタフルオロペンチル）ボラートアニオン、テトラ  
 キス（1H-パーフルオロヘキシル）ボラートアニオン、テトラキス（1,1-  
 ジフルオロエチル）ボラートアニオン、テトラキス〔3,5-ビス（トリフルオ  
 ロメチル）ベンジル〕ボラートアニオン、テトラキス〔4-（トリフルオロメチ  
 ル）ベンジル〕ボラートアニオン、テトラキス（3,5-ジフルオロベンジル）  
 ボラートアニオン、テトラキス（4-フルオロベンジル）ボラートアニオン、テ  
 トラキス（4-エトキシフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（4-メトキ  
 シフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（4,5-ジメトキシフェニル）ボ



ラートアニオン、テトラキス（４－ブチルフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（第３級－ブチルフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（ビフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（テルフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（メシチル）ボラートアニオン、テトラキス（ペンタメチルフェニル）ボラートアニオン、テトラキス〔３，５－（ジメチル）フェニル〕ボラートアニオン、テトラキス（シクロプロピル）ボラートアニオン、テトラキス（シクロブチル）ボラートアニオン、テトラキス（シクロヘキシル）ボラートアニオン、テトラキス（シクロペンチル）ボラートアニオン、テトラキス（シクロオクチル）ボラートアニオン、テトラキス（フェノキシブチル）ボラートアニオン等がある。

## 【００２９】

好ましくは、テトラキス（４－フルオロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス〔３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ボラートアニオン、テトラキス（３，５－ジフルオロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス〔４－（トリフルオロメチル）フェニル〕ボラートアニオン、テトラキス〔３，５－ビス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－メトキシ－２－プロピル）フェニル〕ボラートアニオン、テトラキス（４－クロロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（３，５－ジクロロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス〔２－（パーフルオロブチル）エチル〕ボラートアニオン、テトラキス（４－フルオロビフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（１，２，３，４，５－ペンタフルオロフェニル）ボラートアニオンである。

## 【００３０】

本発明のイオン会合体結晶性物質は、メタロセン誘導体カチオンのシクロペンタジエニルの立体的に嵩高い配位子が存在するため、酸化状態の中心核遷移金属は安定な状態を保ち、さらに会合するアニオン錯体との結晶性が相乗的に高くなる。

## 【００３１】

さらに、ボラート錯体アニオンは、中心核ホウ素原子に対して同一の４つの配位子が四面体構造を形成するものであり、しかも配位子の母体基に対して側鎖基が配置されているため、アニオン錯体の分解を招く活性な化合物及び原子などの

外的要因をメタロセン誘導体カチオンと同様に立体的に阻害し、又、配位子上の側鎖基にハロゲン原子等の電子求引性の置換基を導入することにより、ホウ素原子に最も接近している炭素原子の電子密度を減少させることができ、これにより中心核ホウ素原子を保護する効果が高い。

## 【0032】

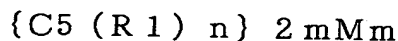
この結果、本発明のイオン会合体結晶性物質は、単独状態及びカチオン重合性有機物質及び可及的に各種の添加剤の混合物中に配合された状態においても良好な安定性を発揮できる。

## 【0033】

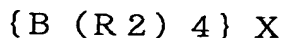
次に、本発明の一般式 (I) で表されるイオン会合体結晶性物質の調製法について述べる。

## 【0034】

当該イオン会合体結晶性物質は、一般式 (II)



(式中、C5、R<sup>1</sup>、m及びnは前記と同意義である) で表されるメタロセン誘導体を、一般式 (III)



(式中、B及びR2は前記と同意義であり、Xはアルカリ金属原子である) で表されるボラート錯体化合物と反応させることによって調製される。

## 【0035】

このメタロセン誘導体とボラート錯体化合物との間の反応は、酸性溶媒中、メタロセン誘導体／ボラート錯体化合物のモル比が、モノメタロセンでは1:1、ジメタロセンでは1:2であり、温度が常温～100℃、好ましくは常温～60℃である条件下で行われる。

## 【0036】

使用できる酸性溶媒は3～50%の硫酸水溶液であり、好ましくは5～20%の硫酸水溶液を使用する。

## 【0037】

金属塩類を使用する場合には、純水と有機溶媒の混合溶媒中においてFeCl

(III) などの酸化剤(脱電子剤)を、メタロセン誘導体に対して1:0.1~1、好ましくは1:0.1~0.3の割合で使用し、0~100℃、好ましくは常温~70℃の温度条件下で行われる。

#### 【0038】

使用する有機溶媒は、非プロトン性有機溶媒が好ましい。具体的にはアセトン、アセトニトリルである。

#### 【0039】

有機溶媒と純水との混合比は1:0.1~1、好ましくは1:0.1~0.5である。

#### 【0040】

他の調製法としては、極性溶媒中における電極酸化法が可能である。

#### 【0041】

上記反応によって得られるイオン会合体結晶性物質の具体例としては、フェロセニウム/テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート、ジメチルフェロセニウム/テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート、1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム/テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート、n-ブチルフェロセニウム/テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート、tert-アミルフェロセニウム/テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート、フェロセンボロニックアシド/テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート、(ジヒドロキシボリル)フェロセニウム/テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート、フェロセニウム/テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラート、ジメチルフェロセニウム/テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラート、1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム/テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラート、ジメチルフェロセニウム/テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム/テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム/テトラキス[4-(トリフルオロメチル)フェニル]ボラート、(2-フェロセニルエチ

ル) フェロセニウム/テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート、フェロセニウム/テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラート、フェロセニウム/テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート、フェロセニウム/テトラキス (2,3,5,6-テトラフルオロフェニル) ボラート、フェロセニウム/テトラキス (1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル) ボラート、フェロセニウム/テトラキス [4- (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート、フェロセニウム/テトラキス (4-フルオロフェニル) ボラート、フェロセニウム/テトラキス (3,4,5-トリフルオロフェニル) ボラート、ジメチルフェロセニウム/テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラート、ジメチルフェロセニウム/テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート、ジメチルフェロセニウム/テトラキス (2,3,5,6-テトラフルオロフェニル) ボラート、ジメチルフェロセニウム/テトラキス (1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル) ボラート、ジメチルフェロセニウム/テトラキス [4- (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート、ジメチルフェロセニウム/テトラキス (4-フルオロフェニル) ボラート、ジメチルフェロセニウム/テトラキス (3,4,5-トリフルオロフェニル) ボラート、テトラメチルフェロセニウム/テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラート、テトラメチルフェロセニウム/テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート、テトラメチルフェロセニウム/テトラキス (2,3,5,6-テトラフルオロフェニル) ボラート、テトラメチルフェロセニウム/テトラキス (1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル) ボラート、テトラメチルフェロセニウム/テトラキス [4- (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート、テトラメチルフェロセニウム/テトラキス (4-フルオロフェニル) ボラート、テトラメチルフェロセニウム/テトラキス (3,4,5-トリフルオロフェニル) ボラート、ヘキサメチルフェロセン/テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラート、ヘキサメチルフェロセニウム/テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート、ヘキサメチルフェロセニウム/テトラキス (2,3,5,6-テトラフルオロフェニル) ボラート、ヘキサメチルフェロセニウム/テトラキス (1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル) ボラート

、ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス〔4-（トリフルオロメチル）フェニル〕ボラート、ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス（4-フルオロフェニル）ボラート、ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス（3,4,5-トリフルオロフェニル）ボラート、*n*-ブチルフェロセニウム／テトラキス（3,5-ジフルオロフェニル）ボラート、*n*-ブチルフェロセニウム／テトラキス〔3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ボラート、*n*-ブチルフェロセニウム／テトラキス（2,3,5,6-テトラフルオロフェニル）ボラート、*n*-ブチルフェロセニウム／テトラキス（1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル）ボラート、*n*-ブチルフェロセニウム／テトラキス〔4-（トリフルオロメチル）フェニル〕ボラート、*n*-ブチルフェロセニウム／テトラキス（4-フルオロフェニル）ボラート、*n*-ブチルフェロセニウム／テトラキス（3,4,5-トリフルオロフェニル）ボラート、~~tert-アミルフェロセニウム／テトラキス（3,5-ジフルオロフェニル）ボラート、tert-アミルフェロセニウム／テトラキス〔3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ボラート、tert-アミルフェロセニウム／テトラキス（2,3,5,6-テトラフルオロフェニル）ボラート、tert-アミルフェロセニウム／テトラキス（1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル）ボラート、tert-アミルフェロセニウム／テトラキス〔4-（トリフルオロメチル）フェニル〕ボラート、tert-アミルフェロセニウム／テトラキス（4-フルオロフェニル）ボラート、tert-アミルフェロセニウム／テトラキス（3,4,5-トリフルオロフェニル）ボラートである。~~

## 【0042】

これらイオン会合体結晶性物質の好ましい1つの構造は、たとえば、いろいろな構造を有する2つのシクロペンタジエンが中心核遷移金属に対して二面構造で配置しているメタロセン誘導体カチオンに対して、ボラート錯体アニオンの同一の4つの配位子の内の1つが、カチオンの中心核遷移金属に接近して、2つのシクロペンタジエン配位子間に挟まれた構造を持つものである。

## 【0043】

アニオン錯体の配位子が置換フェニル基である場合、フェニル基のパラ位にのみ置換基を持つ配位子よりも、3位及び5位に2つの置換基を有する配位子の方

が、カチオンの2つのシクロペンタジエン配位子の間に深く入り込み、カチオンの中心核遷移金属をアニオン配位子の2つの置換基が挟む形となり、より結晶性の高いイオン会合体となる。

#### 【0044】

一般式(I)で表されるイオン会合体結晶性物質でなるカチオン重合性有機物質用の重合開始剤は、カチオン重合性有機物質を光重合させる能力を有するだけでなく、熱重合させる能力、また光重合プラス熱重合させる能力を発揮する。

#### 【0045】

カチオン重合性有機物質の光重合反応では、カチオン重合性有機物質100重量部に対して本発明による重合開始剤0.1～10重量部、好ましくは0.5～4重量部の量で配合し、波長200～700nm、基本的には200～400nmの紫外線により、通常2000～9000mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーを吸収する事で高分子重合体が形成されるが、重合性物質の種類によっては、これ以上の光照射を必要とする場合もある。この際、光照射における環境雰囲気は、常温のみならず、冷却されていても、加温されていても、さらに大気圧下及び真空下、不活性ガス中においても光重合反応が進行する。

#### 【0046】

光重合プラス熱重合反応では、上記光重合反応の条件に加え、未反応部位又は低重合度部位に対して、70～200℃の加熱を10分～1時間、好ましくは100～160℃の加熱を10～30分間加えることにより高分子量重合体が形成される。

#### 【0047】

熱重合反応では、カチオン重合性有機物質100重量部に対して、本発明の重合開始剤0.1～10重量部、好ましくは0.5～4重量部の量で配合し、70～200℃の加熱を10分～2時間、好ましくは140～180℃の加熱を30～90分間加えることにより高分子量重合体が形成される。

#### 【0048】

上述のカチオン重合性有機物質と重合開始剤との混合に当たり、相溶性に乏しい場合に使用される適切な溶媒としては、炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、アルコール系溶媒、フェノール系溶媒、エーテルアセタール系溶媒、ケトン

系溶媒、エステル系溶媒、窒素化合物系溶媒であり、具体的には、ジクロロメタン、クロロホルム、メタノール、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリルなどである。これらはカチオン重合性有機物質100重量部に対して5～3倍量で使用され、好ましくは500～300重量部である。

# 【0049】

光重合反応に当たり増感性物質を反応系に添加することもできる。かかる増感性物質としては、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4,4-ジメトキシベンゾフェノン、チオキサノン、2-メチルチオキサノン、2,4-ジメチルチオキサノン、イソプロピルチオキサノン、2,4-ジエチルチオキサノン、2,4-イソプロピルチオキサノン、9,10-フェナンスレキノン、ジベンゾスベロン、2-メトキシナフタレン、4,4-ジエチルイソナフタロフェノン、アントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、ヒドロキシアントラキノン、アミノアントラキノン、アントラキノンスルホン酸、アセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-エトキシ-2-フェニルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェノン、4,4-ジメトキシアセトフェノン、4-フェニルアセトフェノン、アントラセン、1,2-ベンゾアントラセン、9-シアノアントラセン、9,10-ジシアノアントラセン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ビス(フェニルエチル)アントラセン、ベンゾインイソプロピルエーテル、ジベンゾスベレン、ジベンゾスベレノール、ジベンゾスベラン、4-フェニルベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、1-ニトロアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2,3-ジクロロ-6-ジシアノ-p-ベンゾキノ、2,3-ジメトキシ-5-メチル-1,4-ベンゾキノ、メトキシベンゾキノ、2,5-ジクロロ-p-ベンゾキノ、2,6-ジメチル-1,4-ベンゾキノ、4-ベンゾイルジフェニル、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4-メチル-ジフェニルスルフィド、o-ベンゾイル安息香酸、キニザリン、カンファーキノ、ベンジル、2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノ、アニロン、キサントン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、

2,5-ジメチルベンゾフェノン、3,4-ジメチルベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノン、4,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、3-ヒドロキシベンゾフェノン、4-エトキシアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,4-ジメトキシアセトフェノン、2,5-ジメトキシアセトフェノン、2,6-ジメトキシアセトフェノン、アニソイン、デゾキシアニソイン、ベンゾインメチルエールがある。

【0050】

その他、可視光線を利用する場合には、色素系増感性物質であるクマリン系、チアジン系、アジン系、アクリジン系、キサントレン系の公知の増感剤の使用も考えられる。

【0051】

増感性物質は、カチオン重合性物質100重量部当たり0.1～10重量部の量、好ましくは0.5～5重量部使用される。

【0052】

本発明の光重合開始剤によって重合されるカチオン重合性有機物質としては、メチロール性化合物、エチレン性不飽和化合物、ポリアセタール化合物、オルガノシロキサン化合物、ポリアミド化合物、又は複素環式化合物である。一般に、セルロース系樹脂、不飽和ポリエステル、ポリスチレン、メタクリル及びアクリル樹脂、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエステルイミド、ポリアミドイミド等である。

【0053】

たとえば、2つ以上の炭素原子と1つの酸素原子を保有する環状エーテル化合物を官能基として持つ化合物が有効であり、特に三員環環状エーテルを含有するエポキシ化合物が有効である。

【0054】

エポキシ化合物の代表的な例としては、例えばオレフィノキサイド、ブチルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、p-アルキルフェノールグリシジルエーテル等の如き配合時に反応性希釈剤としても使用されるモノエポキシ化合物、1分子中の側鎖及び分子鎖末端等に2つ以上の三



員環環状エーテル官能基を含有するポリエポキシド化合物、例えばクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ化合物等がある。又、これらの水添及びフッ素又臭素などのハロゲン型も使用できる。

## 【0055】

四員環環状エーテルを含有するモノオキセタン化合物及び1分子中に2つ以上の四員環環状エーテル官能基を含有するオキセタン化合物も有効である。

## 【0056】

又、オルガノシロキサン化合物についても有効であり、中でも環状シロキサン類が有効であり、環状シロキサン基を分子内、末端又はペンダント状で含有するオリゴマー等も使用できる。

## 【0057】

2種類以上のカチオン重合性有機物質を混合状態で使用することも可能である。ここで、2種類以上とは、それぞれ同種の系又は異種の系の化合物の混合物をいう。たとえば、環状シロキサンとエポキシ化合物の混合物である。

## 【0058】

本発明の重合開始剤を使用するカチオン重合性有機物質の重合反応の反応機構は完全には解明されてはいないが、次のように考えられる。

## 【0059】

すなわち、フェロセニウムカチオンは、光照射又は加熱されると、その一部が下記スキームIに示す如く、別の構造を有する活性種(X)に変化することが可能である。この活性種(X)は1つのシクロペンタジエニル配位子が3個の炭素原子のみで鉄に結合しているものであり、このために鉄の周辺の立体的な障害が緩和される。

## 【0060】

このようなシクロペンタジエニル配位子の配位形式が条件によって変化することは多くの有機金属錯体で確認されている(例えば、J. M. O'CONNOR, C. P. CASEY: Chem. Rev. 87, p. 307~318 (1987))。

## 【0061】

モノマーが存在しない場合には、この活性種 (X) は元の基底状態へ戻るの  
、結果として光照射又は加熱下では元の状態と活性種 (X) との平衡混合物を形  
成していることになる。しかし、モノマーが添加された場合には、系中の活性種  
(X) のフェロセニウムカチオン部分の立体障害が小さいため、そのカチオン性  
鉄中心によって重合が開始され、モノマーの挿入によって重合の生長反応が起こ  
る。

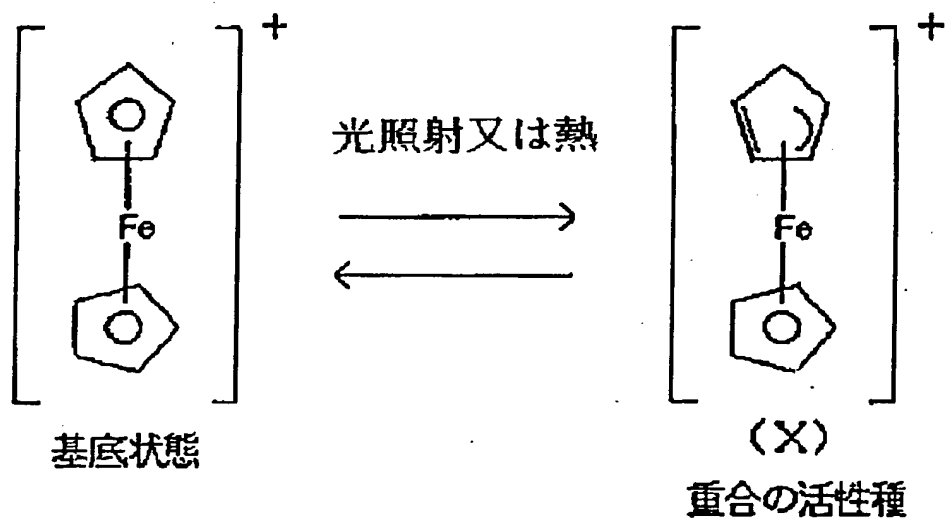
【0062】

スキーム I

推定される反応機構

【0063】

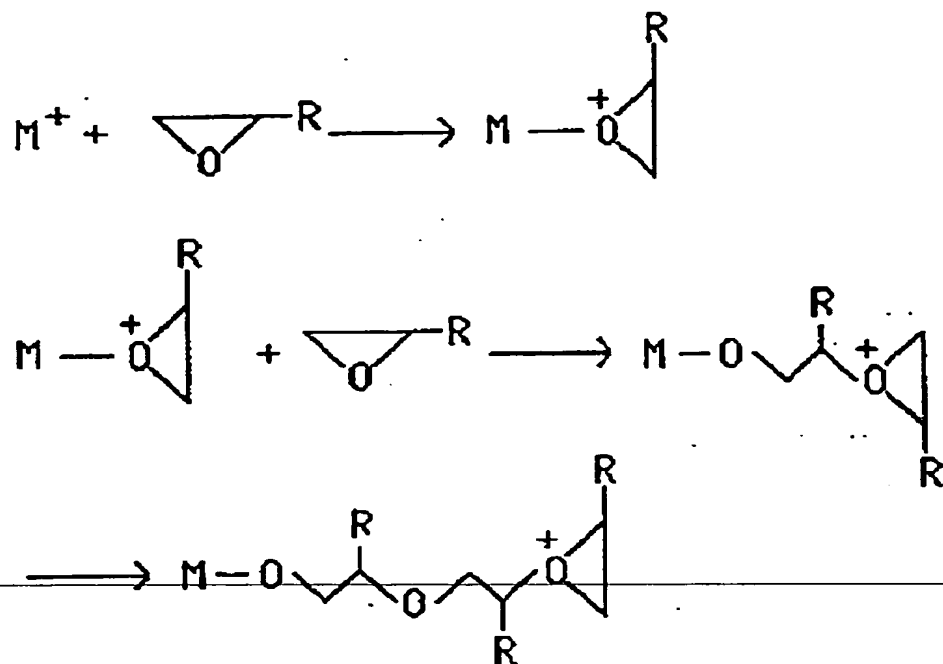
【化1】



エポキシ化合物の重合反応 (Mは活性種の中心金属である)

【0064】

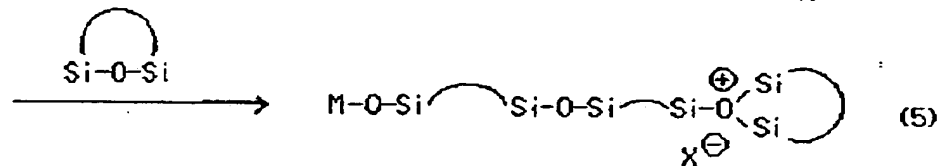
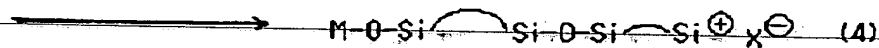
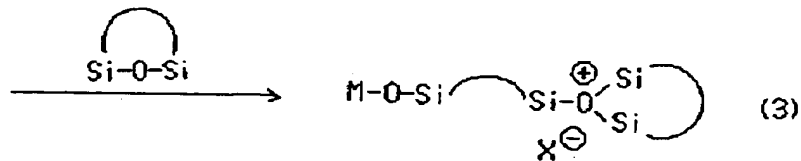
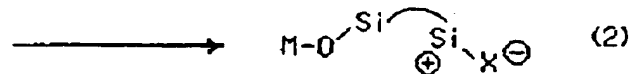
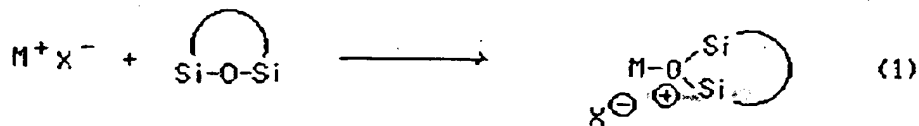
【化 2】



オルガノシロキサン化合物の重合反応（Mは活性種の中心金属である）

【0065】

【化 3】



一方、重合は連鎖移動等で停止するが、光照射又は加熱下では光又は熱的励起による活性種（X）が継続して生成するので、これが新たに重合を開始する。このように、光照射又は加熱下では、モノマーのポリマーへの転化は継続的に起こるが、光又は熱を遮断すると、新しい重合活性種が発生せず、重合を行っている活性種が重合を停止して反応が終わる。

【0 0 6 6】

本発明の重合開始剤は、I) 開始剤単独の状態では、(a) 湿気（水分）及び酸・アルカリに対する安定性を有し、(b) カチオン重合性有機物質、例えばエポキシ化合物に対する良好な溶解性を有し、II) カチオン重合性有機物質との混合物とした状態では、(a) 開始剤の少量添加（0.5～4%）で厚膜硬化性に優れており、(b) 混合物中の湿気（水分）による分解を生ぜず、(c) 混合物の粘度安定性に優れており、さらにIII) 光重合、熱重合、光重合と熱重合の併用のそれぞれの方法によって得られた硬化物の物性では、(a) 低電食性、

たとえば銅基板に対して良好な耐電食性を示し、(b) カチオン重合性物質、たとえばエポキシ化合物との配合物の場合、エポキシ樹脂本来の特性を損なわない重合物(硬化物)が得られ、加えて、2種類以上の系の異なるカチオン重合物質の複合体(硬化物)も得られる等の特性を有する。

【0067】

次に幾つかの実施例により本発明をさらに詳述するが、これら実施例は本発明の好適な具体例を示すものであり、本発明を限定するものではない。

【0068】

なお、本発明のイオン会合体結晶性物質の調製に当たり、メタロセン誘導体については市販品(東京化成社製、アルドリッチ社製)を使用した。他のメタロセン誘導体の合成法については下記の文献を参照する。

a) 前駆物質について;

- ・ L. DeVRIES, J. Org. Chem., 25 1838 (1960)
- ・ R. S. THRELKEL, J. E. BERCAW., J. Organometallic Chemistry, 136 1~5 (1977)
- ・ D. FEITLER, G. M. WHITESIDES., Inorg. Chem. Vol. 15, No. 2, 466 (1976)

b) メタロセン誘導体について;

- ・ D. M. DUGGAN, D. N. HENDRICKSON., Inorg. Chem. Vol. 14, No. 5, 955 (1975)
- ・ KAI-MING, J. C. CALABRESE, W. M. BEIFF, J. S. MILLER., Organometallics, 10 688~693 (1991)

さらに、使用する四座配位ボラート錯体化合物の内、テトラキス[3,5-ピス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラートナトリウム塩は、市販されている製品(同仁化学研究所(株)製)、テトラキス(1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル)ボラートリチウム塩(旭硝子社製)を使用できるが、たとえばテトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート錯体化合物については下記参考例の如く合成して使用した。

【0069】

## 参考例

テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラートナトリウム塩の合成法

乾燥した容量500mlのピアレックス製フラスコに還流冷却器を接続し、フラスコ内の空気を不活性ガスにて置換した後、金属マグネシウム4.65gを入れ、次に無水ジエチルエーテル100mlを加え、攪拌しながら氷浴にて冷却した。さらに、予め1-ブロモ-3,5-ジフルオロベンゼン43.52gに無水ジエチルエーテル50mlを加えた溶液を1時間かけて滴下し、その後3時間放置した。反応終了後、無水ジエチルエーテルに混合した3-フッ化ホウ素エーテル錯体4.542gを40分かけて滴下した後、攪拌しながら常温にて16時間放置した。次いで、炭酸ナトリウム30gを純水100mlに溶解させた溶液を30分かけて滴下させた。その後、攪拌しながら常温にて24時間放置し、水相と有機相を相間分離し、有機相を取り出し、硫酸ナトリウムにて乾燥させた後、濾別し、濾液をエバポレーター（油浴温度70℃）に入れ、ジエチルエーテルを留去して茶褐色の固体を得た。

## 【0070】

茶褐色固体をシリカゲルにてさらに精製し、テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラートナトリウム塩10.3gを白色固体として得た。

## 【0071】

なお、参考とした文献は下記のとおりである。

- ・小林宏，園田高明，犬養吉成，詫摩啓輔，旭化成工業技術奨励会研究報告，42（1983）
- ・市川淳士，小林宏，園田高明，有機合成化学，46，943～953（1988）
- ・K. FUKUI, M. KASHIWAGI, H. MIYAMOTO, A. SONODA, J. ICHIKAWA, H. KOBAYASHI, T. SONODA., J. Fluorine Chem. 57, 307～321（1992）

## 【0072】

## 【実施例1】

フェロセニウム／テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラートの合成

乾燥した容量300mlのピアレックス製ナス形フラスコに磁性攪拌子を入れ、

市販のフェロセン (CAS 102-54-5) 1 g を濃硫酸 10 g に加え、室温にて 5 時間攪拌した後、純水 100 ml を少しずつ加え、容器を冷却し、PTFE 濾紙にて濾過した。

## 【0073】

濾液を、容量 300 ml のパイレックス製ビーカーに移し、磁性攪拌子にて攪拌しながら、テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラートナトリウム塩 2.75 g のエタノール溶液 5 ml を加えたところ、青色の結晶が析出した。

## 【0074】

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレータにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

## 【0075】

---

フェロセニウム/テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラート 1.6 g (収率 43%) を得た。

## 【0076】

## 【実施例 2】

ジメチルフェロセニウム/テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラート  
の合成

実施例 1 と同様の装置を用いて、市販のジメチルフェロセン (CAS 1291-47-0) 1 g を濃硫酸 10 g に加え、室温にて 5 時間攪拌した後、純水 100 ml を少しずつ加え、容器を冷却し、PTFE 濾紙にて濾過した。

## 【0077】

濾液を、容量 300 ml のパイレックス製ビーカーに移し、磁性攪拌子にて攪拌しながら、テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラートナトリウム塩 2.38 g のエタノール溶液 5 ml を加えたところ、青色の結晶が析出した。

## 【0078】

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレータにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

## 【0079】

ジメチルフェロセン/テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラート 1.6

8 g (収率 53%) を得た。

【0080】

得られた生成物の同定を、日本電子製<sup>1</sup>H-NMR (EX-400核磁気共鳴吸収装置) にて行い、下記のデータを得た。

【0081】

<sup>1</sup>H-NMR [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト (ppm)]  
3.20 (シクロペタジエニル) ; 6.0-8.0 (フェニル)

【0082】

【実施例 3】

1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム/テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル) ボラートの合成

実施例 1 と同様の装置を用いて、1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセン 1 g を濃硫酸 15 g に加え、室温にて 16 時間攪拌した後、純水 100 ml を加え、容器を冷却し、PTFE 濾紙にて濾過し、濾液を攪拌しながら 60℃ まで加熱し、テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル) ボラートナトリウム塩 1.89 g のエタノール溶液 5 ml を加えたところ、青緑色結晶が析出した。

【0083】

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

【0084】

1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム/テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル) ボラート 1.29 g (収率 47.5%) を得た。

【0085】

【実施例 4】

n-ブチルフェロセニウム/テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル) ボラートの合成

容量 100 ml のパイレックス製ナス形フラスコに磁性攪拌子を入れ、塩化鉄(III) 0.32 g 及びアセトニトリル 30 ml を加え、塩化鉄(III) を溶解させた。更に、市販の n-ブチルフェロセン (CAS 31904-29-7) 0.



48 g 及び純水 20 ml を加え、1 時間攪拌した。ついで、テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラートナトリウム塩 0.97 g を加え、攪拌しながら水浴にて 60℃ まで加熱し、そのまま 30 分間放置した後、反応溶液の水分及び有機溶剤をエバポレーターにて留去し、析出物にジクロロメタン及び純水を加え、30 分間攪拌した。ついで、水相及び有機相を相間分離させ、有機相を取り出し、エバポレーターにて溶剤を留去し、乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

【0086】

n-ブチルフェロセニウム／テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラート 1 g (収率 71.5%) を得た。

【0087】

同定を実施例 2 と同様に  $^1\text{H}$ -NMR にて行い、下記のデータを得た。

【0088】

$^1\text{H}$ -NMR [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト (ppm)] 3.15 (シクロペンタジェニル) ; 6.71, 6.47 (フェニル) ; 0.86-2.04 (ブチル)

【0089】

【実施例 5】

tert-アミルフェロセニウム／(3,5-ジフルオロフェニル) ボラートの合成

実施例 4 と同様の装置及び操作法により、市販の tert-アミルフェロセン (CAS 53954-86-2) 0.51 g、塩化鉄 (III) 0.32 g、アセトニトリル 30 ml、純水 20 ml 及びテトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラートナトリウム塩 0.97 g から、tert-アミルフェロセン／テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラート 0.87 g (収率 60.7%) を得た。

【0090】

【実施例 6】

(ジヒドロキシボリル) フェロセニウム／テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラートの合成

実施例 4 と同様の装置及び操作法により、市販のフェロセンボロニックアシド

(CAS 12152-94-2) 0.3 g、塩化鉄 (I I I) 0.021 g、アセトニトリル 30 m l、純水 10 m l 及びテトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラートナトリウム塩 0.635 g から、(ジヒドロキシボリル) フェロセニウムフェロセンボロニックアシド/テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラート 0.46 g (収率 51%) を得た。

## 【0091】

同定を実施例 2 と同様に  $^1\text{H}$ -NMR にて行い、下記のデータを得た。

## 【0092】

$^1\text{H}$ -NMR [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト (ppm)]  
32.6 (シクロペンタジェニル) ; 6.72, 6.44 (フェニル)

## 【0093】

## 【実施例 7】

フェロセニウム/テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラートの合成

実施例 1 と同様の装置を用いて、市販のフェロセン 0.5 g を濃硫酸 10 g に加え、室温にて 5 時間攪拌した後、純水 100 m l を加え、容器を冷却し、PTFE濾紙にて濾過した。濾液を容量 300 m l のパイレックス製ビーカーに移し、攪拌しながらテトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラートナトリウム塩 (CAS 79060-88-1) 2.48 g のエタノール溶液 7 m l を加えたところ、青色結晶が析出した。

## 【0094】

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

## 【0095】

フェロセニウム/テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート 1.73 g (収率 61.3%) を得た。

## 【0096】

## 【実施例 8】

ジメチルフェロセニウム/テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フ

フェニル] ボラートの合成

実施例 1 と同様の装置と操作法により、ジメチルフェロセン 0.5 g、濃硫酸 10 g、テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラートナトリウム塩 2.15 g のエタノール溶液 7 ml からジメチルフェロセニウム/テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート 1.36 g (収率 54.1%) を得た。

【0097】

同定を実施例 2 と同様に  $^1\text{H-NMR}$  にて行い、下記のデータを得た。

【0098】

$^1\text{H-NMR}$  [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト (ppm)]  
34.5, 31.2 (シクロペンタジェニル) ; 7.78, 7.67 (フェニル) ; -10.63 (メチル)

【0099】

【実施例 9】

1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム/テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラートの合成

実施例 1 と同様の装置を用いて、1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセン 0.5 g を濃硫酸 10 g に加え、室温にて 16 時間攪拌した後、純水 100 ml を加え、容器を冷却し、PTFE 濾紙にて濾過し、濾液を攪拌しながら水浴にて 60℃ まで加熱し、テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラートナトリウム塩 1.71 g のエタノール溶液 7 ml を加えたところ、青緑色の結晶が析出した。

【0100】

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

【0101】

1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム/テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート 1.08 g (収率 51.5%) を得た。

## 【0102】

同定を実施例2と同様に $^1\text{H}$ -NMRにて行い、下記のデータを得た。

## 【0103】

$^1\text{H}$ -NMR [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト (ppm)]  
17.1 (メチル) ; 7.58, 7.50 (フェニル)

## 【0104】

## 【実施例10】

ジメチルフェロセニウム／テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボラートの合成

実施例1と同様の装置を用いて、ジメチルフェロセン0.5gを濃硫酸10gに加え、室温にて5時間攪拌した後、純水100mlを加え、容器を冷却し、PTFE濾紙にて濾過し、濾液を攪拌しながら水浴にて40℃まで加熱し、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボラートリチウム塩 (CAS 2797-28-6) 1.6gのエタノール溶液7mlを加えたところ、青色結晶が析出した。

## 【0105】

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

## 【0106】

ジメチルフェロセニウム／テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボラート0.97g (収率46.5%) を得た。

## 【0107】

同定を実施例2と同様に $^1\text{H}$ -NMRにて行い、下記のデータを得た。

## 【0108】

$^1\text{H}$ -NMR [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト (ppm)]  
34.0 (メチル) ; 7.10, 7.02 (フェニル)

## 【0109】

## 【実施例11】

1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボラートの合成

実施例 1 と同様の装置を用いて、1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセン 0.5 g を濃硫酸 10 g に加え、室温にて 16 時間攪拌した後、純水 100 ml を加え、容器を冷却し、PTFE 濾紙にて濾過し、濾液を攪拌しながら 60℃ まで加熱し、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラートリチウム塩 1.27 g のエタノール溶液 7 ml を加えたところ、青緑色結晶が析出した。

## 【0110】

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

## 【0111】

1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート 1.05 g（収率 60%）を得た。

## 【0112】

同定を実施例 2 と同様に  $^1\text{H-NMR}$  にて行い、下記データを得た。

## 【0113】

$^1\text{H-NMR}$  [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト (ppm)]  
34.0 (メチル)

## 【0114】

## 【実施例 12】

1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス [4-（トリフルオロメチル）フェニル] ボラートの合成

実施例 1 と同様の装置を用いて、1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセン 0.5 g を濃硫酸 10 g に加え、室温にて 16 時間攪拌した後、純水 100 ml を加え、容器を冷却し、PTFE 濾紙にて濾過し、濾液を攪拌しながら、水浴にて 60℃ まで加熱し、テトラキス [4-（トリフルオロメチル）フェニル] ボラートナトリウム塩 1.14 g のエタノール溶液 5 ml を加えたところ、青緑色結晶が析出した。

## 【0115】

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

## 【0116】

1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス[4-(トリフルオロメチル)フェニル]ボラート0.71g(収率44.9%)を得た。

## 【0117】

## 【実施例13】

(2-フェロセニルエチル)フェロセニウム／テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラートの合成

実施例1と同様の装置を用いて、市販の1,2-ジフェロセニルエタン(CAS 12156-05-7)1gを濃硫酸15gに加え、室温にて16時間攪拌した後、純水100mlを加え、容器を冷却し、PTFE濾紙にて濾過し、濾液を攪拌しながら、水浴にて70℃まで加熱し、テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラートナトリウム塩4.86gを加えたところ、青緑色結晶が析出した。容器をそのまま1時間攪拌放置した後、析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

## 【0118】

(2-フェロセニルエチル)フェロセニウム／テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラート3.16g(収率59.2%)を得た。

## 【0119】

同定を実施例2と同様に $^1\text{H}$ -NMRにて行い、下記のデータを得た。

## 【0120】

$^1\text{H}$ -NMR[25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト(ppm)]  
16.6(メチレン); 7.57, 7.43(フェニル)

上記実施例1～13にて合成したイオン会合体結晶物質が、カチオン重合性有機物を光照射、加熱及び光照射プラス加熱の手法によりカチオン重合させて、高分子重合体(硬化物)を形成させるとの特性を有する重合開始剤として機能するものであることを証明するため、以下の実験を行った。詳細を後述の実施例に示す。

## 【0121】

各例において、カチオン重合性有機物質として使用するオルガノシロキサン化合物及び重合開始剤でなる反応系を調製するに当たり、容量 10 ml の透明ガラス製ねじロビンに、実施例 1～13 で合成した各イオン会合体結晶物質でなる重合開始剤をオルガノシロキサン化合物 100 重量部に対して 2 重量部の量で投入し、更に、開始剤を分散させるための溶剤としてジクロロメタン 10～50 重量部を加え、攪拌、混合し、分散させた。

## 【0122】

オルガノシロキサン化合物の内、揮発性の低い物質に関しては、前述の如く調製した溶液を、一穴型ホールスライドガラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、60℃熱風循環炉に 10 分間、ついで 80℃熱風循環炉に 3 分間放置した後、室温にもどしたものを試験片とした。又、揮発性及び昇華性を有するオルガノシロキサン化合物に関しては、オルガノシロキサン化合物 100 重量部当たり 10 重量部のジクロロメタンを加え、重合開始剤を所定量加えた後、混合液を攪拌、分散させ、ビン封入の状態で、光照射 ( $6000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ) を 4 回行った後、ビン内部に形成されたゴム状硬化物を取り出し、ソックスレー抽出試験用円筒ガラス（濾過板付のガラスフィルター NO. GP-100）に移し、ゲル分率の測定を行った。

## 【0123】

光照射は、コールドミラーを具備するメタルハライドランプからの紫外線とした。露光量を 365 nm の光量の積算光量として求めた。

## 【0124】

加熱は、恒温槽を所定温度（160℃又は180℃）に設定した雰囲気内に放置することにより行った。

## 【0125】

ゲル分率は、ソックスレー抽出器にスライドガラス板上で硬化させた状態又は、ガラス円筒中に投入した状態の試験片を投入後、16時間低分子量成分の抽出を行い、取り出した後、80℃熱風循環炉にて1時間乾燥させた状態の試験片の未抽出成分量を測定した結果である。

## 【0126】

オルガノシロキサン化合物、各重合開始剤及び溶剤等の攪拌、混合に当たっては、ジェネレーター径 5 mm のハンドホモジナイザー及び小型シェーカー等を用い、室温にて分散、溶解させた。

【0 1 2 7】

【実施例 1 4 ~ 2 6】

環状シロキサンの 1 種である 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン (ゲレスト社製; S I T 7 5 3 0. 0; C A S 2 3 7 0 - 8 8 - 9) 10 重量部に対して、実施例 1 ~ 1 3 で合成したイオン会合体結晶物質でなる各重合開始剤、2 重量部、及びジクロロメタン 5 0 重量部を添加し、攪拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドガラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、6 0 °C 熱風循環炉に 1 0 分間、ついで 8 0 °C 熱風循環炉に 3 分間放置した後、光照射 ( $6000 \text{ m J} / \text{c m}^2$ ) を行った。

【0 1 2 8】

塗布膜のゲル分率を表 - 1 に示す。

【0 1 2 9】

【表 1】

実施例 (番号)	開始剤	塗布膜ゲル分率 (%)
1 4	実施例 1	7 6. 2
1 5	" 2	6 8. 4
1 6	" 3	3 5. 6
1 7	" 4	6 1. 0
1 8	" 5	2 8. 9
1 9	" 6	7 9. 3
2 0	" 7	4 9. 0
2 1	" 8	7 7. 5
2 2	" 9	3 8. 8
2 3	" 1 0	8 9. 3
2 4	" 1 1	5 3. 5
2 5	" 1 2	4 0. 6



26

" 13

77.2

【0130】

## 【実施例27～30】

ヘキサメチルシクロテトラシロキサン (D3) [ゲレスト社製; SIH 6105.0; CAS 541-05-9] 100重量部に対して、実施例8、9、10、11で合成したイオン会合体結晶性物質でなる各重合開始剤2重量部、ベンゾフェノン (CSA 119-61-9) (増感剤) 4重量部及びジクロロメタン30重量部を添加し、透明ガラス製ねじロビンにおいて攪拌、混合し、重合開始剤が分散された状態の反応系について、ビンに収容されたままの状態に直接光照射 ( $6000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ) を4回行い、ビン内で形成されたゴム状硬化物をビンより取り出し、ソックスレー抽出試験用ガラス円筒に移し測定を行った。

硬化物のゲル分率を表-2に示す。

【0131】

【表2】

実施例 (番号)	開始剤	塗布膜ゲル分率 (%)
27	実施例 8	60.8
28	" 9	43.5
29	" 10	77.8
30	" 11	51.4

【0132】

## 【実施例31】

オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4) [ゲレスト社製; SIO 6700.0; CAS 556-67-2] 100重量部に対して、実施例10で合成したイオン会合体結晶性物質でなる重合開始剤2重量部、ベンゾフェノン (増感剤) 4重量部及びジクロロメタン30重量部を添加し、透明ガラス製ねじロビンにおいて攪拌、混合し、重合開始剤が分散された状態の直接光照射 ( $6000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ) を4回行い、ビン内で形成されたゴム状硬化物をビンより取り出し、ソックスレー抽出試験用ガラス円筒に移し、測定を行った。

【0133】

硬化物はゲル分率69.3%を示した。

【0134】

【実施例32】

デカメチルシクロペンタシロキサン (D5) (信越化学工業(株)製; LS 9000; CAS 541-02-6) 100重量部に対して、実施例10で合成したイオン会合体結晶物質でなる各重合開始剤2重量部、ベンゾフェノン(増感剤)4重量部及びシクロロメタン50重量部を添加し、攪拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドガラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、60℃熱風循環炉に10分間、ついで80℃熱風循環炉に3分間放置した後、光照射( $8000\text{mJ}/\text{cm}^2$ )を行った。

【0135】

塗布膜のゲル分率は70.7%を示した。

【0136】

【実施例33】

ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D6) (信越化学工業(株)製; LS 9060; CAS 540-97-6) 100重量部に対して、実施例10で合成したイオン会合体結晶物質でなる各重合開始剤2重量部、ベンゾフェノン(増感剤)4重量部及びジクロロメタン50重量部を添加し、攪拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドガラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、60℃熱風循環炉に10分間、ついで80℃熱風循環炉に3分間放置した後、光照射( $8000\text{mJ}/\text{cm}^2$ )を行った。

【0137】

塗布膜のゲル分率は52.4%であった。

【0138】

【実施例34～36】

2,2,5,5-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-オキサシクロペンタン(ゲレスト社製; SIT 7540.0; CAS 7418-20-4) 100重量部に対して、実施例8、10、11で合成したイオン会合体結晶物質でなる各重合開始剤2重量部、ベンゾフェノン(増感剤)4重量部及びジクロロメタン50重

量部を添加し、攪拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドガラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、60℃熱風循環炉に10分間、ついで80℃熱風循環炉に3分間放置した後、光照射（ $8000\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）を行った。

【0139】

塗布膜のゲル分率を表3に示す。

【0140】

【表3】

実施例（番号）	開始剤	塗布膜ゲル分率（%）
34	実施例 8	36.3
35	" 10	72.4
36	" 11	35.2

【0141】

【実施例37】

ヘキサエチルシクロトリシロキサン（ゲレスト社製；SIH 5990.0；CAS 2031-79-0）100重量部に対して、実施例10で合成したイオン会合体結晶物質でなる重合開始剤2重量部、ベンゾフェノン（増感剤）4重量部及びジクロロメタン50重量部を添加し、攪拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドガラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、60℃熱風循環炉に10分間、ついで80℃熱風循環炉に3分間放置した後、光照射（ $8000\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）を行った。

【0142】

塗布膜のゲル分率は40.2%であった。

【0143】

【実施例38】

フェニルヒドロシクロシロキサン（ゲレスト社製；SIP 6736.5）100重量部に対して、実施例10で合成したイオン会合体結晶物質でなる重合開始剤2重量部、ベンゾフェノン（増感剤）4重量部及びジクロロメタン50重量部を添加し、攪拌、混合し、均一に分散された状態で得られた溶液を、一穴型ホー

ルスライドガラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、60℃熱風循環炉に10分間放置した後、光照射 ( $8000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ) を行った。

【0144】

塗布膜のゲル分率は65.8%であった。

【0145】

上記実施例8、10にて合成したイオン会合体結晶性物質でなる重合開始剤が、オルガノシロキサン化合物（環状シロキサン）に対して光重合プラス熱重合性を発揮することを証明するため実施例39～46に硬化例を示した。

【0146】

【実施例39～42】

デカメチルシクロペンタシロキサン (D5) 及びドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D6) 100重量部に対して、実施例8、10で合成したイオン会合体結晶性物質でなる各重合開始剤2重量部、ベンゾフェノン（増感剤）4重量部及びジクロロメタン30重量部を添加し、透明ガラス製ねじロビンにおいて、攪拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドガラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、60℃熱風循環炉に10分間放置した後、室温まで冷却し、光照射 ( $6000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ) を行った。得られた硬化物ゲル分率を表4に示す。

【0147】

更に、上述の如く光照射 ( $6000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ) を行った試験片を、恒温槽を用いて160℃に設定した雰囲気中に1時間放置することによって熱処理を加えた後における試験片のゲル分率を表5に示す。

【0148】

【表4】

実施例 (番号)	環状シロキサン	開始剤	ゲル分率 (%)
39	D5	実施例 8	53.2
40	D6	" 8	38.4
41	D5	" 10	59.6
42	D6	" 10	43.4

【0149】

【表5】

実施例 (番号)	ゲル分率 (%)
39	79.4
40	82.3
41	91.2
42	89.5

主鎖にシロキサンを有し、末端（側鎖）にカチオン重合反応性の官能基を持つ、いわゆる変性シリコン化合物に対しても、本発明の重合開始剤が全く同様の機能を発揮することを証明するため実施例43～50に硬化例を記載した。

【0150】

【実施例43～50】

シリコン変性エポキシモノマーとして1,3-ビス（グリシドキシプロピル）テトラメルジシロキサン〔ゲレスト社製；SIH 1115.0；CAS 126-80-7〕100重量部に対して、実施例2、3、8、9、10、11、12、13で合成したイオン会合体結晶物質でなる各重合開始剤1重量部、ベンゾフェノン（増感剤）2重量部及びジクロロメタン50重量部を添加し、攪拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドガラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、60℃熱風循環炉に10分間、ついで80℃熱風循環炉に3分間放置した後、光照射（8000mJ/cm<sup>2</sup>）を行った。

【0151】

塗布膜のゲル分率を表6に示す。

【0152】

【表6】

実施例 (番号)	開始剤	ゲル分率 (%)
43	実施例-2	70.6
44	" 3	57.6
45	" 8	84.4

46	" 9	73.5
47	" 10	77.9
48	" 11	75.2
49	" 12	48.3
50	" 13	85.0

上記実施例 3、9、11、12 にて合成した各イオン会合体結晶性物質でなる重合開始剤が、光照射、光照射プラス加熱、加熱のみの 3 通りの硬化方法を可能にすることを証明するため、実施例 51～85 に硬化方法例を示す。

### 【0153】

硬化実験に使用した化合物は代表的なカチオン重合反応性を持つエポキシ化合物である。

### 【0154】

#### 【実施例 51～62】

これらの実施例は光照射による硬化反応に関するものである。

### 【0155】

フェノールノボラックタイプのエポキシ樹脂 [エポキシ当量 170～190；大日本インキ化学社製；エピクロン（登録商標）N-730A]、ビスフェノール F タイプのエポキシ樹脂 [エポキシ当量 165～185；大日本インキ化学社製；エピクロン（登録商標）830]、水添ビスフェノール A タイプのエポキシ樹脂 [エポキシ当量 215；油化シェルエポキシ社製；エピコート（登録商標）RXE21] の各エポキシ樹脂を予め固形分 50% になるように、メチルエチルケトンに溶解した溶液に、エポキシ樹脂 100 重量部当たり、実施例 3、9、11、12 で合成したイオン会合体結晶性物質でなる各重合開始剤を、実施例 3 及び 12 のものについては 1 重量部、実施例 9 及び 11 のものについては 0.7 重量部、増感剤として Dibenzosuberone (CAS 1210-35-1) 2 重量部を添加し、攪拌、混合し、均一に分散させた。これらの溶液を乾燥膜厚が均一に 200  $\mu$ m になるようにガラス板上に塗布し、溶剤を留去するため 60℃ の熱風循環炉に 20 分間ついで 80℃ の熱風循環炉に 10 分間放置して乾燥し、試験片とした。

### 【0156】

光照射は、コールドミラーを具備するメタルハライドランプからの紫外線とした。露光量は365nmの光量の積算光量として求めた。

## 【0157】

硬化度合を確認するため、塗布膜のゲル分率を測定した。ゲル分率の測定に当たり、ガラス板上で硬化させたエポキシ樹脂の塗布物を試験片としてソックスレー抽出器の抽出部に投入し、溶媒としてアセントを使用して16時間低分子量成分の抽出を行い、取り出した後、80℃熱風循環炉にて1時間乾燥後、ガラス板上の塗布膜の未抽出成分量を測定した。

## 【0158】

上記の如く調製した各試験片に光照射として8000mJ/cm<sup>2</sup>の光量を当てた。  
塗布膜のゲル分率を表7に示す。

## 【0159】

【表7】

実施例(番号)	エポキシ樹脂	開始剤	ゲル分率 (%)
51	フェノールノボラックタイプ	実施例 3	85.3
52	"	" 9	90.1
53	"	" 11	93.2
54	"	" 12	79.4
55	ビスフェノールFタイプ	" 3	83.5
56	"	" 9	89.3
57	"	" 11	91.5
58	"	" 12	92.8
59	水添ビスフェノールAタイプ	" 3	83.6
60	"	" 9	91.3
61	"	" 11	93.0
62	"	" 12	89.7

## 【0160】

## 【実施例63～74】

これらの実施例は、光照射プラス加熱処理による硬化に関するものである。

## 【0161】

実施例51と同様の方法に従い、各エポキシ化合物を用いて調製した試験片に光照射として $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 当てた。この時点における試験片のゲル分率を表8に示した。

## 【0162】

更に、上記の如く光照射 ( $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) を行った試験片を、恒温槽を用いて $160^\circ\text{C}$ に設定した雰囲気中に1時間放置することによって熱処理した後にける硬化物のゲル分率を表9に示した。

## 【0163】

【表8】

実施例(番号)	エポキシ樹脂	開始剤	ゲル分率 (%)
63	フェノールノボラックタイプ	実施例-3	62.3
64	"	" 9	69.1
65	"	" 11	75.7
66	"	" 12	56.2
67	ビスフェノールAタイプ	" 3	70.3
68	"	" 9	77.9
69	"	" 11	80.5
70	"	" 12	79.2
71	水添ビスフェノールAタイプ	" 3	76.7
72	"	" 9	79.2
73	"	" 11	83.4
74	"	" 12	81.6

## 【0164】

【表9】

実施例(番号)	ゲル分率 (%)
63	92.3
64	95.2
65	94.3



6 6	9 1 . 5
6 7	9 4 . 8
6 8	9 6 . 2
6 9	9 3 . 3
7 0	9 4 . 7
7 1	9 4 . 8
7 2	9 6 . 7
7 3	9 1 . 3
7 4	9 0 . 6

【0 1 6 5】

【実施例 7 5 ~ 8 6】

これらの実施例は、本発明による重合開始剤が、エポキシ化合物のカチオン重合に際して熱重合性を発揮することを示すものである。

【0 1 6 6】

実施例 5 1 と同様の方法に従って、各エポキシ化合物を用いて調製した試験片を、光照射することなく、恒温槽を用いて 180℃ に設定した雰囲気中に 2 時間放置することによって熱処理した後の塗布膜のゲル分率の数値を表 1 0 に示した。

【0 1 6 7】

【表 1 0】

実施例(番号)	エポキシ樹脂	開始剤	ゲル分率 (%)
7 5	フェノールノボラックタイプ	実施例 - 3	7 8 . 5
7 6	"	" 9	8 0 . 9
7 7	"	" 1 1	7 6 . 3
7 8	"	" 1 2	8 5 . 7
7 9	ビスフェノールFタイプ	" 3	7 7 . 9
8 0	"	" 9	7 9 . 1
8 1	"	" 1 1	7 8 . 8
8 2	"	" 1 2	6 9 . 2
8 3	水添ビスフェノールAタイプ	" 3	8 7 . 7

84	"	"	9	93.1
85	"	"	11	91.3
86	"	"	12	92.1

次に、本発明による重合開始剤が、異種のカチオン重合性有機物質の混合物に対して、光照射、光照射プラス加熱、加熱のみの3通りの硬化方法を可能にするものであることを示す。

【0168】

【実施例87～99】

環状シロキサン及び水添ビスフェノールAエポキシ樹脂の混合物の硬化

デカメチルシクロヘキサシロキサン (D6) 50重量部及び水添ビスフェノールA樹脂50重量部に対して、実施例1～13で合成したイオン会合体結晶性物質でなる各重合開始剤1重量部、ついでジベンゾスベロン (増感剤) 2重量部及びジクロロメタン20重量部を添加し、攪拌、混合し、均一に分散された状態で得られた溶液を乾燥膜厚が均一に200 $\mu$ mになるようにガラス板上に塗布し、溶剤を留去するため60℃熱風循環濾に10分間、ついで80℃熱風循環濾に3分間放置した後、光照射 (8000mJ/cm<sup>2</sup>) を行った。

【0169】

塗布膜のゲル分率を表11に示す。

【0170】

【表11】

<u>実施例番号</u>	<u>開始剤</u>	<u>ゲル分率 (%)</u>
87	実施例-1	87.4
88	" 2	81.5
89	" 3	79.3
90	" 4	88.7
91	" 5	69.4
92	" 6	77.9
93	" 7	92.8
94	" 8	89.7

95	"	9	93.5
96	"	10	91.4
97	"	11	82.3
98	"	12	76.4
99	"	13	81.7

上記実施例 3、9、11、12 にて合成したイオン会合体結晶性物質でなる重合開始剤が、環状シロキサン類とエポキシ樹脂の混合状態においても、光照射後、加熱を行うことにより重合反応が進行することを証明するため、下記実施例 100～107 の表 12 及び 13 に硬化物のゲル分率を示した。

## 【0171】

## 【実施例 100～107】

実施例 87 と同様の方法でドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D-6) (環状シロキサン) と水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の混合物から調製した試験片を用い、 $2000\text{ mJ/cm}^2$  光照射した際の塗布膜のゲル分率を表 12 に示した。更に、この光照射した試験片を恒温槽を用いて  $160^\circ\text{C}$  に設定した雰囲気中に 1 時間放置することによって加熱処理した後の塗布膜のゲル分率を表 13 に示す。

## 【0172】

## 【表 12】

実施例番号	開始剤	塗布膜ゲル分率 (%)
100	実施例 3	38.2
101	" 9	50.1
102	" 11	55.3
103	" 12	39.2

## 【0173】

## 【表 13】

実施例番号	開始剤	塗布膜ゲル分率 (%)
104	実施例 3	82.5
105	" 9	91.3
106	" 11	90.7

1 0 7

" 1 2

8 8 . 1

【0 1 7 4】

【実施例 1 0 8 ~ 1 1 1】

これら実施例は、上記実施例 3、9、11、12 にて合成したイオン会合体結晶性物質でなる重合開始剤が、環状シロキサン類及びエポキシ化合物の混合物に対しても熱重合性を有することを示す。

【0 1 7 5】

実施例 8 7 と同様の方法で、調液、作製した試験片を恒温槽を用い、1 8 0℃ に設定した雰囲気中に 2 時間放置することによって加熱処理した後の塗布膜のゲル分率を表 1 4 に示す。

【0 1 7 6】

【表 1 4】

実施例 (番号)	開始剤	塗布膜ゲル分率 (%)
1 0 8	実施例 3	6 5 . 7
1 0 9	" 9	8 5 . 7
1 1 0	" 1 1	8 1 . 4
1 1 1	" 1 2	7 3 . 1

【0 1 7 7】

【実施例 1 1 2 ~ 1 3 5】

上記実施例 3、9、11、12 にて合成した各イオン会合体結晶性物質でなる重合開始剤の存在下で、カチオン重合性有機物質に対して光照射した際に得られた硬化物の硬化膜厚、及び光照射プラス加熱した際に得られた硬化物のゲル分率を、それぞれ表 1 5、1 6 に示す。

【0 1 7 8】

フェノールノボラックタイプ、ビスフェノール F タイプ、水添ビスフェノール A タイプの各エポキシ化合物を用い、固形分 9 7 % になるようにメチルエチルケトンに溶解させた各重合開始剤を、樹脂 100 重量部当たり、実施例 3 及び 1 2 のものでは 1 重量部、実施例 9 及び 1 1 のものでは 0 . 7 重量部、更にジベンゾスベン (増感剤) を 2 重量部加え、混合、攪拌し、分散させた。内径 5 m m ϕ、直

径 20 mm の褐色ガラス製円筒容器に底部より 10 mm の厚さになるよう調製溶液を投入し、試験片とした。さらに、この試験片に上部液面より光照射 ( $8000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ) を行った後、容器を破断し、硬化物の膜厚をシックネスゲージを用い測定した。測定結果を表 15 に示す。

## 【0179】

上記同様、調液、作製した試験片に、光照射 ( $8000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ) を行った後、恒温槽を用い、 $160^\circ\text{C}$  に設定した雰囲気中に 1 時間放置した。容器（試験片）より取り出した硬化物（ $5 \text{ mm} \phi \times 10 \text{ mm}$  のバルク）のゲル分率を表 16 に示す。 【表 15】

実施例(番号)	エポキシ樹脂	開始剤	硬化膜厚 (mm)
112	フェノールボラックタイプ	実施例-3	0.98
113	"	" 9	1.09
114	"	" 11	1.73
115	"	" 12	1.25
116	ビスフェノールFタイプ	" 3	1.25
117	"	" 9	1.51
118	"	" 11	2.31
119	"	" 12	1.18
120	水添ビスフェノールAタイプ	" 3	1.35
121	"	" 9	2.02
122	"	" 11	2.43
123	"	" 12	1.91

## 【0180】

## 【表 16】

実施例(番号)	エポキシ樹脂	開始剤	ゲル分率 (%)
124	フェノールボラックタイプ	実施例-3	96.2
125	"	" 9	97.9
126	"	" 11	98.1
127	"	" 12	98.3

1 2 8	ビスフェノールAタイプ	"	3	95.4
1 2 9	"	"	9	97.8
1 3 0	"	"	11	97.9
1 3 1	"	"	12	96.5
1 3 2	水添ビスフェノールAタイプ	"	3	96.9
1 3 3	"	"	9	98.4
1 3 4	"	"	11	98.9
1 3 5	"	"	12	97.1

【0181】

#### 【発明の効果】

本発明による重合開始剤は、カチオン重合性有機物質の重合に当たり、同一のイオン会合体結晶性物質で構成されるにもかかわらず、光重合性及び熱重合性の両方の能力を発揮する特異なものである。

【0182】

特に、オルガノシロキサン光重合開始剤がこれまでほとんど無いことからみて、極めて有用である。

【0183】

さらに、同一の重合開始剤が光重合性及び熱重合性の両方の能力を有することから、実用に際し、光照射での硬化は勿論、光の当たらない陰の部分や、光の届かない深部の硬化が、光照射後に、加熱すること（光重合プラス熱重合）によって可能になるとの利点が見られる。これは、従来は光重合及び熱重合の併用に際しては、モノマー自体を変成させる、たとえばオルガノシロキサンにエポキシ基を含有させる等の手段によって可能であったことに比べて大きな利点である。

【0184】

また、同一の重合開始剤が、複数のカチオン重合性有機物質（エポキシ化合物、オルガノシロキサン化合物等）にほぼ同等に作用するため、反応基の異なる複数種類の化合物の混合系に対しても作用を発揮できる。

【0185】

従って、本発明による重合開始剤の利用により、カチオン重合性有機物質の用

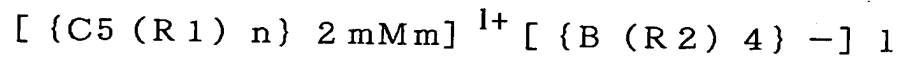
途及び利用方法が拡大される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カチオン重合性有機物質の重合反応において光重合性だけでなく、熱重合性の両方の能力を発揮できる特異な性質を有するイオン会合体結晶性物質を提供する。

【解決手段】 一般式 (I)



で表される。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第024294号
受付番号	59900083994
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成11年 2月13日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 2月 1日
-------	-------------

【書類名】 手続補正書  
 【整理番号】 0035-01740  
 【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【事件の表示】

【出願番号】 平成11年特許願第 24294号

【補正をする者】

【識別番号】 391062573  
 【氏名又は名称】 オーテックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077861

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝倉 勝三

【電話番号】 03-5226-5893

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 全文

【補正方法】 変更

【補正の内容】 1

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 要約書

【補正対象項目名】 全文

【補正方法】 変更

【補正の内容】 51

【プルーフの要否】 要

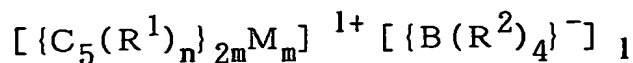
【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規なイオン会合体結晶性物質、その製法及び重合開始剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 (I)



(式中、Mは中心核遷移金属であり；C<sub>5</sub>はシクロペンタジエニルを表し；R<sup>1</sup>はシクロペンタジエニルの1個の炭素に結合する電子供与性又は求引性置換基、又は2個の隣接する炭素を橋架けする有機基であり；nは0ないし3であり；mは1又は2であり；1は1又は2であり；R<sup>2</sup>はホウ素原子(B)に配位する配位子であり、4つのR<sup>2</sup>は同一である)で表される新規なイオン会合体結晶性物質

【請求項2】

一般式 (I) における中心核遷移金属 (M) が、Ti、Zr、Fe、Ru、Os、Hf、V、Cr、Mo、Wでなる群から選ばれるものである、請求項1記載のイオン会合体結晶性物質。

【請求項3】

一般式 (I) における前記電子供与性又は求引性置換基が、相互に同一又は相違するものであって、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ジアルキル基、シリル基、アシル基、シクロアルケニル基、アミノ基、カルボキシ基、有機ボリル基、ホスフィノ基、アルデヒド基、ヒドロキシ基、ビニル基でなる群から選ばれるものであり、2個の隣接する炭素を橋架けする有機基がアルキレン基である、請求項1記載のイオン会合体結晶性物質。

【請求項4】

一般式 (I) で表されるイオン会合体結晶性物質を構成する単核又は二核構造のメタロセン誘導体カチオンが、アセチルフェロセニウム、tert-アミルフェロセニウム、ベンゾイルフェロセニウム、n-ブチルフェロセニウム、シクロヘキサニルフェロセニウム、シクロペンテニルフェロセニウム、1,1'-ジアセチルフェロセニウム、1,1'-ジn-ブチルフェロセニウム、N,N-ジメチルア

ミノメチルフェロセニウム、1,1'-ジメチルフェロセニウム、エチルフェロセニウム、(ジヒドロキシボリル)フェロセニウム、1-ヒドロキシエチルフェロセニウム、ヒドロキシメチルフェロセニウム、ビニルフェロセニウム、1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニウム、フェロセニウム、 $\eta$ -ブチルフェロセニウム、ジブチルフェロセニウム、ビス(シクロペンタジエニル)クロミウムカチオン、ビス(シクロペンタジエニル)モリブデンクロライドカチオン、ビス(シクロペンタジエニル)オスミウムカチオン、ビス( $\eta$ -ブチルシクロペンタジエニル)チタンクロライドカチオン、ビス(シクロペンタジエニル)ジカルボニルチタニウムカチオン、ビス(シクロペンタジエニル)チタンクロライドカチオン、ビス(シクロペンタジエニル)タングステンクロライドカチオン、ビス(1-プロピルペンタジエニル)タングステンクロライドカチオン、バナドセニウム、~~ビス( $\eta$ -ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムクロライドカチオン~~、ビス( $\eta$ -ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムクロライドカチオン、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムクロライドカチオン、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムクロライドカチオン、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムクロライドカチオン、ビス(インデニル)ジメチルジルコニウムカチオン、ビス( $\eta$ -ブチルシクロペンタジエニル)ハフニウムクロライドカチオン、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ハフニウムクロライドカチオン、ビス(イソ-プロピルシクロペンタジエニル)ハフニウムクロライドカチオン、ジフェロセン誘導体カチオンでなる群から選ばれるものである、請求項1記載のイオン会合体結晶性物質。

【請求項5】

一般式(I)における配位子( $R^2$ )が、アリール基、ハロゲン化アリール基、ハロゲンハロホルム化アリール基、シクロアルキニル基、ハロゲン化シクロアルキル基、ハロゲン化シクロアルキニル基、シクロアルキルオキシ基、シクロアルケニルオキシ基、アルカジエニル基、アルカトエニル基、アルキニル基、ハロゲン化アルケニル基、ハロゲン化アルカジエニル基、ハロゲン化アルカトエニル基、ハロゲン化アルキニル基、複素環基でなる群から選ばれるものである、請求項1記載のイオン会合体結晶性物質。

## 【請求項6】

一般式 (I) で表されるイオン会合体結晶性物質を構成する四座配位ボラート錯体アニオンが、テトラキス (4-フルオロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (4-フルオロピフェニル) ボラートアニオン、テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラートアニオン、テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス [4- (トリフルオロメチル) フェニル] ボラートアニオン、テトラキス (2,3,5,6-テトラフルオロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (3,4,5-トリフルオロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (3-フルオロプロパン) ボラートアニオン、テトラキス [3,5-ビス (1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル) フェニル] ボラートアニオン、~~テトラキス (2,4,6-トリフルオロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (ノナフルオロブチル) ボラートアニオン、テトラキス (パーフルオロヘキシル) ボラートアニオン、テトラキス (パーフルオロペンチル) ボラートアニオン、テトラキス (パーフルオロオクチル) ボラートアニオン、テトラキス (パーフルオロ-3-メチルブチル) ボラートアニオン、テトラキス (パーフルオロ-5-メチルブチル) ボラートアニオン、テトラキス (ヘプタフルオロプロピル) ボラートアニオン、テトラキス (3,5-ジクロロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (4-クロロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (ベンジルクロライド) ボラートアニオン、テトラキス (クロロベンジル) ボラートアニオン、テトラキス [2- (パーフルオロブチル) エチル] ボラートアニオン、テトラキス [2- (パーフルオロヘキシル) エチル] ボラートアニオン、テトラキス [2- (パーフルオロオクチル) エチル] ボラートアニオン、テトラキス [2- (パーフルオロ-7-メチルオクチル) エチル] ボラートアニオン、テトラキス [2- (パーフルオロ-5-メチルヘキシル) エチル] ボラートアニオン、テトラキス (2,2,3,3-テトラフルオロプロピル) ボラートアニオン、テトラキス (1H,1H,5H-オクタフルオロペンチル) ボラートアニオン、テトラキス (1H-パーフルオロヘキシル) ボラートアニオン、テトラキス (1,1-ジフルオロエチル) ボラートアニオン、テト~~

ラキス〔3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル〕ボラートアニオン、テトラキス(4-トリフルオロメチルベンジル)ボラートアニオン、テトラキス(3,5-ジフルオロベンジル)ボラートアニオン、テトラキス(4-フルオロベンジル)ボラートアニオン、テトラキス(4-エトキシフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(4-メトキシフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(4,5-ジメトキシフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(4-ブチルフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(第3級-ブチルフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(フェニル)ボラートアニオン、テトラキス(ビフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(テルフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(メシチル)ボラートアニオン、テトラキス(ペンタメチルフェニル)ボラートアニオン、テトラキス〔3,5-(ジメチル)フェニル〕ボラートアニオン、テトラキス(シクロプロピル)ボラートアニオン、テトラキス(シクロブチル)ボラートアニオン、テトラキス(シクロヘキシル)ボラートアニオン、テトラキス(シクロペンチル)ボラートアニオン、テトラキス(シクロオクチル)ボラートアニオン、テトラキス(フェノキシブチル)ボラートアニオンでなる群から選ばれるものである、請求項1記載のイオン会合体結晶性物質。

#### 【請求項7】

カチオン重合性有機物質用の重合開始剤において、請求項1～6のいずれか1項記載のイオン会合体結晶性物質でなることを特徴とする、重合開始剤。

#### 【請求項8】

前記カチオン重合性有機物質が、メチロール性化合物、エチレン性不飽和化合物、ポリアセタール化合物、オルガノシロキサン化合物、ポリアミド化合物、及び複素環式化合物の中から選ばれる1つの化合物又は2以上の化合物の混合物である、請求項7記載の重合開始剤。

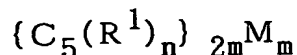
#### 【請求項9】

前記カチオン重合性有機物質が、オルガノシロキサン化合物、エポキシ化合物又はこれらの混合物である、請求項8記載の重合開始剤。

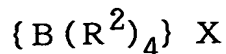
#### 【請求項10】

請求項1～6のいずれか1項記載のイオン会合体結晶性物質を製造する方法に

において、一般式 (I I)



(式中、M、 $C_5$ 、 $R^1$ 、m及びnは前記と同意義である)で表される単核又は二核構造のメタロセン誘導体と、一般式 (I I I)



(式中、 $R^2$ は前記と同意義であり、Xはアルカリ金属原子である)で表される四座ボラート錯体化合物とを反応させることを特徴とする、イオン会合体結晶性物質の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、新規なイオン会合体結晶性物質、その製法及び当該イオン会合体結晶性物質でなるカチオン重合性有機物質用の重合開始剤に係る。

【0002】

【従来の技術】

カチオン重合性有機物質としては、メチロール性化合物、エチレン性不飽和化合物、ポリアセタール化合物、オルガノシロキサン化合物、ポリアミド化合物、複素環化合物等多数のものが知られている。

【0003】

これらの化合物を硬化(重合)させることによって得られる高分子生成物は、硬化物として各種の用途に利用されており、中でもエポキシ樹脂、シリコーン樹脂は、自動車産業、住宅・建材産業、土木・建築産業、航空機産業、電気・電子産業等の各種産業において接着剤、シール剤、塗料等として広く利用されている。

【0004】

エポキシ樹脂、シリコーン樹脂を生成する手段の1つであるエポキシ化合物、オルガノシロキサン化合物のカチオン重合反応は、重合触媒、重合開始剤の存在下で行われる。

【0005】

このような重合反応の多くは室温又は加熱条件下で行われることが知られているが、最近では、用途によっては光照射条件下で行うことが有利となるため、光重合反応用の触媒、開始剤についての研究が行われている。しかしながら、必ずしも十分な効果が達成されていない。

## 【0006】

光重合反応について、エポキシ化合物に関して代表的な例を挙げれば、光カチオン重合開始剤としては、孤立電子対を持つ元素を含み、これらの孤立電子対にプロトン又は他の陽イオン化合物が配位結合しているオニウム塩類があり、これらのオニウム塩類の具体例として芳香族ジアソニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩などがある。オニウム塩類の多くは、ハロゲン金属錯体アニオン ( $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$  など) を対イオンとして有している。

## 【0007】

これら公知の光重合反応開始剤の作用機序は、ジアソニウム塩、ヨードニウム塩及びスルホニウム塩については、初めに光照射によって活性種としてブレンステッド酸を生成させる。ついで、生成したブレンステッド酸がカチオン重合性有機物質と反応して重合鎖が生長する。

## 【0008】

他の例としてメタロセン錯体の塩があり、この塩については、光照射によって活性種としてルイス酸が生成し、これに対して単量体の挿入が行われて重合鎖が生長する。

## 【0009】

さらに、ボラート系対アニオンを含む光重合開始剤が特開昭 6 2 - 1 4 3 0 4 4 号及び特開平 2 - 1 8 2 7 0 1 号に開示されている。これによれば、光照射による露光で、錯体中のカチオン成分である染料が一重項状態に励起され、アニオン成分であるボラート塩から電子を受け取り、発生するボラートラジカルが配位子の一つを解離してラジカルを生成し、ラジカル重合反応を進行させる作用機構が開示されている。

## 【0010】



他の例としては、本願出願人に係る特公平 6-62692 号に開示された光重合開始剤がある。この光重合開始剤は、(a) ビスシクロペンタジエニル鉄誘導体及びキノイド類でなる電荷移動錯体と、(b) テトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩及びヘキサフルオロアンチモン酸塩でなる群から選ばれる少なくとも 1 の塩とを相互に作用させて得られる複合体で構成される。

## 【0011】

これに対して、オルガノシロキサン化合物の光重合反応に関しては、その例はほとんど見当たらず、わずかに、Kevin D. Belfieldら、「シクロシロキサンの光開始カチオン開環重合」、Polymer Bulletin 38, P165-168 (1997)に見られるのみである。これによれば、スルホニウム塩又はヨードニウム塩又はイミノスルホネート誘導体の存在下、紫外線に露光される際、ヘキサメチレンシクロトリシロキサンが溶液中又は無溶媒下で光開始カチオン開環重合を受けることが開示されている。

## 【0012】

一方、室温又は加熱条件下で行われる熱硬化（重合）反応について、エポキシ化合物の重合用触媒としては、3級アミン（たとえば、ベンジルメチルアミン、2,4,6-トリスジメチルアミノメチルフェノール等）、イミダゾール（たとえば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等）、ルイス酸（たとえば、 $\text{BF}_3$ モノエチルアミン、 $\text{BF}_3$ ピペラジン等）が知られている。

## 【0013】

また、オルガノシロキサン化合物の熱硬化反応は、付加型及び縮合型に大別されるが、前者では過酸化物、白金化合物が触媒として使用され、後者の場合には、金属カルボン酸塩が使用されている。

## 【0014】

## 【発明が解決しようとする課題】

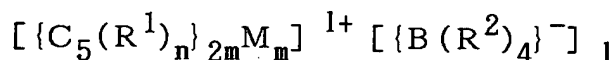
上述の如く、広く利用されているエポキシ樹脂及びシリコン樹脂ではあるが、各モノマーの硬化（重合）に当たり、特に熱重合及び光重合のための触媒、開始剤はエポキシ化合物及びオルガノシロキサン化合物のいずれに関しても全く異

るものが使用されており、ましてオルガノシロキサン化合物の光重合開始剤についてはほとんど知られていない。

【0015】

【課題を解決するための手段】

発明者は、新たに、一般式 (I)



(式中、Mは中心核遷移金属であり；C<sub>5</sub>はシクロペンタジエニルを表し；R<sup>1</sup>はシクロペンタジエニルの1個の炭素に結合する電子供与性又は求引性置換基又は2個の隣接する炭素を橋架けする有機基であり；nは0ないし3であり；mは1又は2であり；1は1又は2であり；R<sup>2</sup>はホウ素原子 (B) に配位する配位子であり、4つのR<sup>2</sup>は同一である) で表されるイオン会合体結晶性物質を開発した。

【0016】

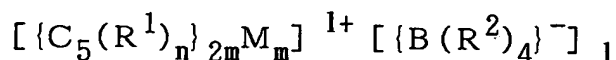
このイオン会合体結晶性物質は、カチオン重合性有機物質、特にエポキシ化合物及びオルガノシロキサン化合物のいずれに対しても、光重合性を発揮するだけでなく、熱重合性を発揮するとの極めて特異な性質を有することが見出された。

【0017】

従って、本発明の第1の目的は、一般式 (I) で表される新規なイオン会合体結晶性物質を提供することにある。

【0018】

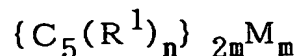
本発明の第2の目的は、カチオン重合性有機物質用の重合開始剤において、一般式 (I)



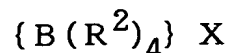
(式中、Mは中心核遷移金属であり；C<sub>5</sub>はシクロペンタジエニルを表し；R<sup>1</sup>はシクロペンタジエニルの1個の炭素に結合する電子供与性又は求引性置換基又は2個の隣接する炭素を橋架けする有機基であり；nは0ないし3であり；mは1又は2であり；1は1又は2であり；R<sup>2</sup>はホウ素原子 (B) に配位する配位子であり、4つのR<sup>2</sup>は同一である) で表されるイオン会合体結晶性物質であることを特徴とする重合開始剤を提供することにある。

## 【0019】

さらに、本発明の第3の目的は、前記一般式(I)で表される新規なイオン会合体結晶性物質を製造する方法において、一般式(II)



(式中、M、C<sub>5</sub>、R<sup>1</sup>、m及びnは前記と同意義である)で表される単核又は二核構造のメタロセン誘導体と、一般式(III)



(式中、R<sup>2</sup>は前記と同意義であり、Xはアルカリ金属原子である)で表される四座ボラート錯体化合物とを反応させることを特徴とするイオン会合体結晶性物質の製法を提供することにある。

## 【0020】

## 【発明の実施の形態】

本発明によるイオン会合体結晶性物質は、上記一般式(I)で表されるように、メタロセン誘導体カチオン及び同一配位子の四座配位ボラート錯体アニオンである。

## 【0021】

一般式(I)において、電子供与性又は求引性置換基は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、シリル基、ジアルキル基、アシル基、シクロアルケニル基、アミノ基、カルボキシ基、有機ボリル基、ホスフィノ基、アルデヒド基、ヒドロキシ基などである。具体的には、アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基の如き低級アルキル基、又はペンチル基、アミル基であり、シクロアルキル基はシクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基、シクロヘキシル基である。アリール基はフェニル基、ナフチル基等である。

## 【0022】

また、2個の隣接する炭素を橋架けする有機基はアルキレン基であり、たとえば、インデニル等  $[-(CH=CH)_n-]$ 、 $[-(CH_2)_n-]$  :  $n=2\sim6$  である。

## 【0023】

シクロペンタジエニルの1個の炭素に結合する電子供与性又は吸引性置換基又

は2個の隣接する炭素を橋架けする有機基 ( $R^1$ ) は互いに同一であってもよく、異なってもよい。

## 【0024】

また、一般式 (I) で表されるイオン会合体結晶性物質を構成するメタロセン誘導体カチオンとしては、1分子中の1つのシクロペンタジエニル上の置換基が、他のシクロペンタジエニル上の置換基との間で結合している単核構造のメタロセノファンカチオン、1分子中の1つのシクロペンタジエニル上の置換基が他の分子中のシクロペンタジエニル上の置換基と相互に結合している二核構造のジメタロセンカチオンであってもよく、又は2個の隣接する炭素を橋架けする有機基を有するインデニルであってもよい。

## 【0025】

一般式 (I) における中心核遷移金属 (M) は、Ti (IV)、Zr (IV)、Fe (III)、Hf (III)、V (III)、Cr (V)、Mo (V)、W (V)、Ru (III)、Os (III) でなる群から選ばれるものであり、好ましくはFe (III)、Ru (III)、Os (III) であり、特に好ましくはFe (III) である。

## 【0026】

上記メタロセン誘導体カチオンの具体的な例としては、アセチルフェロセニウム、tert-アミルフェロセニウム、ベンゾイルフェロセニウム、n-ブチルフェロセニウム、シクロヘキセニルフェロセニウム、シクロペンテニルフェロセニウム、1,1'-ジアセチルフェロセニウム、1,1'-ジn-ブチルフェロセニウム、N,N-ジメチルアミノメチルフェロセニウム、1,1'-ジメチルフェロセニウム、エチルフェロセニウム、(ジヒドロキシボリル)フェロセニウム、1-ヒドロキシエチルフェロセニウム、ヒドロキシメチルフェロセニウム、ビニルフェロセニウム、1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニウム、フェロセニウム、t-ブチルフェロセニウム、ジブチルフェロセニウム、ビス(シクロペンタジエニル)クロミウムカチオン、ビス(シクロペンタジエニル)モリブデンクロライドカチオン、ビス(シクロペンタジエニル)オスミウムカチオン、ビス(t-ブチルシクロペンタジエニル)チタンクロライドカチオン、ビス(シク

ロペンタジエニル) ジカルボニルチタニウムカチオン、ビス (シクロペンタジエニル) チタンクロライドカチオン、ビス (シクロペンタジエニル) タングステンクロライドカチオン、ビス (1-プロピルペンタジエニル) タングステンクロライドカチオン、バナドセニウム、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムクロライドカチオン、ビス (t-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムクロライドカチオン、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムクロライドカチオン、ビス (エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムクロライドカチオン、ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムクロライドカチオン、ビス (インデニル) ジメチルジルコニウムカチオン、ビス (t-ブチルシクロペンタジエニル) ハフニウムクロライドカチオン、ビス (エチルシクロペンタジエニル) ハフニウムクロライドカチオン、ビス (イソ-プロピルシクロペンタジエニル) ハフニウムクロライドカチオン、ジフェロセン誘導体カチオンがある。

#### 【0027】

一方、本発明のイオン会合体結晶性物質の対アニオンは四座配位ボラート錯体アニオン  $[B(R^2)_4]^-$  である。式中、 $R^2$  は中心核ホウ素原子 (B) に配位する配位子であり、アリール基、ハロゲン化アリール基、ハロゲンハロホルムアリール基、シクロアルキニル基、ハロゲン化シクロアルキル基、ハロゲン化シクロアルキニル基、シクロアルキルオキシ基、シクロアルケニルオキシ基、アルカジエニル基、アルカトエニル基、アルキニル基、ハロゲン化アルケニル基、ハロゲン化アルカジエニル基、ハロゲン化アルカトエニル基、ハロゲン化アルキニル基、複素環基等の中から選ばれるが、四つの配位子 ( $R^2$ ) は相互に同一である。また、隣り合う二つの配位子同士が化学的に結合され、1つのボラート錯体アニオン中に配位子同士をつなぐ2つの環を形成していてもよい。

#### 【0028】

上記四座配位ボラート錯体アニオンの具体的な例としては、テトラキス (4-フルオロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (4-フルオロビフェニル) ボラートアニオン、テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラートアニオン、テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス [4- (トリフルオロメチル) フェニル] ボラートアニオン、

テトラキス (2,3,5,6-テトラフルオロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (3,4,5-トリフルオロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (3-フルオロプロパン) ボラートアニオン、テトラキス [3,5-ビス (1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル) フェニル] ボラートアニオン、テトラキス (2,4,6-トリフルオロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (ノナフルオロブチル) ボラートアニオン、テトラキス (パーフルオロヘキシル) ボラートアニオン、テトラキス (パーフルオロペンチル) ボラートアニオン、テトラキス (パーフルオロオクチル) ボラートアニオン、テトラキス (パーフルオロ-3-メチルブチル) ボラートアニオン、テトラキス (パーフルオロ-5-メチルブチル) ボラートアニオン、テトラキス (ヘプタフルオロプロピル) ボラートアニオン、~~テトラキス (3,5-ジクロロフェニル) ボラートアニオン、~~テトラキス (4-クロロフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (ベンジルクロライド) ボラートアニオン、テトラキス (クロロベンジル) ボラートアニオン、テトラキス [2- (パーフルオロブチル) エチル] ボラートアニオン、テトラキス [2- (パーフルオロヘキシル) エチル] ボラートアニオン、テトラキス [2- (パーフルオロオクチル) エチル] ボラートアニオン、テトラキス [2- (パーフルオロ-7-メチルオクチル) エチル] ボラートアニオン、テトラキス [2- (パーフルオロ-5-メチルヘキシル) エチル] ボラートアニオン、テトラキス (2,2,3,3-テトラフルオロプロピル) ボラートアニオン、テトラキス (1H,1H,5H-オクタフルオロペンチル) ボラートアニオン、テトラキス (1H-パーフルオロヘキシル) ボラートアニオン、テトラキス (1,1-ジフルオロエチル) ボラートアニオン、テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) ベンジル] ボラートアニオン、テトラキス [4- (トリフルオロメチル) ベンジル] ボラートアニオン、テトラキス (3,5-ジフルオロベンジル) ボラートアニオン、テトラキス (4-フルオロベンジル) ボラートアニオン、テトラキス (4-エトキシフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (4-メトキシフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (4,5-ジメトキシフェニル) ボラートアニオン、テトラキス (4-ブチルフェニル) ボラートアニオン、テトラ

キス（第3級-ブチルフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（ビフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（テルフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（メシチル）ボラートアニオン、テトラキス（ペンタメチルフェニル）ボラートアニオン、テトラキス〔3,5-（ジメチル）フェニル〕ボラートアニオン、テトラキス（シクロプロピル）ボラートアニオン、テトラキス（シクロブチル）ボラートアニオン、テトラキス（シクロヘキシル）ボラートアニオン、テトラキス（シクロペンチル）ボラートアニオン、テトラキス（シクロオクチル）ボラートアニオン、テトラキス（フェノキシブチル）ボラートアニオン等がある。

## 【0029】

好ましくは、テトラキス（4-フルオロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス〔3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ボラートアニオン、~~テトラキス（3,5-ジフルオロフェニル）ボラートアニオン、~~テトラキス〔4-（トリフルオロメチル）フェニル〕ボラートアニオン、テトラキス〔3,5-ビス（1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル）フェニル〕ボラートアニオン、テトラキス（4-クロロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（3,5-ジクロロフェニル）ボラートアニオン、テトラキス〔2-（パーフルオロブチル）エチル〕ボラートアニオン、テトラキス（4-フルオロビフェニル）ボラートアニオン、テトラキス（1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル）ボラートアニオンである。

## 【0030】

本発明のイオン会合体結晶性物質は、メタロセン誘導体カチオンのシクロペンタジエニルの立体的に嵩高い配位子が存在するため、酸化状態の中心核遷移金属は安定な状態を保ち、さらに会合するアニオン錯体との結晶性が相乗的に高くなる。

## 【0031】

さらに、ボラート錯体アニオンは、中心核ホウ素原子に対して同一の4つの配位子が四面体構造を形成するものであり、しかも配位子の母体基に対して側鎖基が配置されているため、アニオン錯体の分解を招く活性な化合物及び原子などの外的要因をメタロセン誘導体カチオンと同様に立体的に阻害し、又、配位子上の

側鎖基にハロゲン原子等の電子求引性の置換基を導入することにより、ホウ素原子に最も接近している炭素原子の電子密度を減少させることができ、これにより中心核ホウ素原子を保護する効果が高い。

## 【0032】

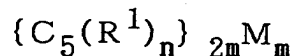
この結果、本発明のイオン会合体結晶性物質は、単独状態及びカチオン重合性有機物質及び可及的に各種の添加剤の混合物中に配合された状態においても良好な安定性を発揮できる。

## 【0033】

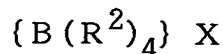
次に、本発明の一般式（I）で表されるイオン会合体結晶性物質の調製法について述べる。

## 【0034】

当該イオン会合体結晶性物質は、一般式（I-I）



（式中、 $C_5$ 、 $R^1$ 、 $m$ 及び $n$ は前記と同意義である）で表されるメタロセン誘導体を、一般式（I-II）



（式中、 $B$ 及び $R^2$ は前記と同意義であり、 $X$ はアルカリ金属原子である）で表されるボラート錯体化合物と反応させることによって調製される。

## 【0035】

このメタロセン誘導体とボラート錯体化合物との間の反応は、酸性溶媒中、メタロセン誘導体／ボラート錯体化合物のモル比が、モノメタロセンでは1：1、ジメタロセンでは1：2であり、温度が常温～100℃、好ましくは常温～60℃である条件下で行われる。

## 【0036】

使用できる酸性溶媒は3～50％の硫酸水溶液であり、好ましくは5～20％の硫酸水溶液を使用する。

## 【0037】

金属塩類を使用する場合には、純水と有機溶媒の混合溶媒中において $FeCl_3$ （I-II）などの酸化剤（脱電子剤）を、メタロセン誘導体に対して1：0.1～



1、好ましくは1:0.1~0.3の割合で使用し、0~100℃、好ましくは常温~70℃の温度条件下で行われる。

【0038】

使用する有機溶媒は非プロトン性有機溶媒が好ましい。具体的にはアセトン、アセトニトリルである。

【0039】

有機溶媒と純水との混合比は1:0.1~1、好ましくは1:0.1~0.5である。

【0040】

他の調製法としては、極性溶媒中における電極酸化法が可能である。

【0041】

上記反応によって得られるイオン会合体結晶性物質の具体例としては、フェロセニウム／テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート、ジメチルフェロセニウム／テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート、1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート、n-ブチルフェロセニウム／テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート、tert-アミルフェロセニウム／テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート、フェロセンボロニックアシド／テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート、ジヒドロキシボリルフェロセニウム／テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート、フェロセニウム／テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラート、ジメチルフェロセニウム／テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラート、1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラート、ジメチルフェロセニウム／テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス[4-(トリフルオロメチル)フェニル]ボラート、1,2-ジフェロセニルエチルフェロセニウム／テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]

ボラート、フェロセニウム／テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラート、フェロセニウム／テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート、フェロセニウム／テトラキス (2,3,5,6-テトラフルオロフェニル) ボラート、フェロセニウム／テトラキス (1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル) ボラート、フェロセニウム／テトラキス [4- (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート、フェロセニウム／テトラキス (4-フルオロフェニル) ボラート、フェロセニウム／テトラキス (3,4,5-トリフルオロフェニル) ボラート、ジメチルフェロセニウム／テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラート、ジメチルフェロセニウム／テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート、ジメチルフェロセニウム／テトラキス (2,3,5,6-テトラフルオロフェニル) ボラート、ジメチルフェロセニウム／テトラキス (1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル) ボラート、ジメチルフェロセニウム／テトラキス [4- (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート、ジメチルフェロセニウム／テトラキス (4-フルオロフェニル) ボラート、ジメチルフェロセニウム／テトラキス (3,4,5-トリフルオロフェニル) ボラート、テトラメチルフェロセニウム／テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラート、テトラメチルフェロセニウム／テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート、テトラメチルフェロセニウム／テトラキス (2,3,5,6-テトラフルオロフェニル) ボラート、テトラメチルフェロセニウム／テトラキス (1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル) ボラート、テトラメチルフェロセニウム／テトラキス [4- (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート、テトラメチルフェロセニウム／テトラキス (4-フルオロフェニル) ボラート、テトラメチルフェロセニウム／テトラキス (3,4,5-トリフルオロフェニル) ボラート、ヘキサメチルフェロセン／テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラート、ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート、ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス (2,3,5,6-テトラフルオロフェニル) ボラート、ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス (1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル) ボラート、ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス [4- (トリフルオロメチル) フェニル]

] ボラート、ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス（4-フルオロフェニル）  
 ) ボラート、ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス（3,4,5-トリフルオ  
 ロフェニル）ボラート、*n*-ブチルフェロセニウム／テトラキス（3,5-ジフ  
 ルオロフェニル）ボラート、*n*-ブチルフェロセニウム／テトラキス〔3,5-  
 ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ボラート、*n*-ブチルフェロセニウム／  
 テトラキス（2,3,5,6-テトラフルオロフェニル）ボラート、*n*-ブチルフ  
 エロセニウム／テトラキス（1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル）ボラ  
 ート、*n*-ブチルフェロセニウム／テトラキス〔4-（トリフルオロメチル）フェ  
 ニル〕ボラート、*n*-ブチルフェロセニウム／テトラキス（4-フルオロフェニ  
 ル）ボラート、*n*-ブチルフェロセニウム／テトラキス（3,4,5-トリフルオ  
 ロフェニル）ボラート、*tert*-アミルフェロセニウム／テトラキス（3,5-ジ  
 フルオロフェニル）ボラート、*tert*-アミルフェロセニウム／テトラキス〔3,  
 5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ボラート、*tert*-アミルフェロセニ  
 ウム／テトラキス（2,3,5,6-テトラフルオロフェニル）ボラート、*tert*-  
 アミルフェロセニウム／テトラキス（1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル）  
 ボラート、*tert*-アミルフェロセニウム／テトラキス〔4-（トリフルオロメ  
 チル）フェニル〕ボラート、*tert*-アミルフェロセニウム／テトラキス（4-フ  
 ルオロフェニル）ボラート、*tert*-アミルフェロセニウム／テトラキス（3,4,  
 5-トリフルオロフェニル）ボラートである。

#### 【0042】

これらイオン会合体結晶性物質の好ましい1つの構造は、たとえば、いろい  
 ろな構造を有する2つのシクロペンタジエンが中心核遷移金属に対して二面構造で  
 配置しているメタロセン誘導体カチオンに対して、ボラート錯体アニオンの同一  
 の4つの配位子の内の1つが、カチオンの中心核遷移金属に接近して、2つのシ  
 クロペンタジエン配位子間に挟まれた構造を持つものである。

#### 【0043】

アニオン錯体の配位子が置換フェニル基である場合、フェニル基のパラ位にの  
 み置換基を持つ配位子よりも、3位及び5位に2つの置換基を有する配位子の方  
 が、カチオンの2つのシクロペンタジエン配位子の間に深く入り込み、カチオン

の中心核遷移金属をアニオン配位子の2つの置換基が挟む形となり、より結晶性の高いイオン会合体となる。

#### 【0044】

一般式(I)で表されるイオン会合体結晶性物質でなるカチオン重合性有機物質用の重合開始剤は、カチオン重合性有機物質を光重合させる能力を有するだけでなく、熱重合させる能力、また光重合プラス熱重合させる能力を発揮する。

#### 【0045】

カチオン重合性有機物質の光重合反応では、カチオン重合性有機物質100重量部に対して本発明による重合開始剤0.1～10重量部、好ましくは0.5～4重量部の量で配合し、波長200～700nm、基本的には200～400nmの紫外線により、通常2000～9000mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーを吸収する事で高分子重合体が形成されるが、重合性物質の種類によっては、これ以上の光照射を必要とする場合もある。この際、光照射における環境雰囲気は、常温のみならず、冷却されていても、加温されていても、さらに大気圧下及び真空中、不活性ガス中においても光重合反応が進行する。

#### 【0046】

光重合プラス熱重合反応では、上記光重合反応の条件に加え、未反応部位又は低重合度部位に対して、70～200℃の加熱を10分～1時間、好ましくは100～160℃の加熱を10～30分間加えることにより高分子量重合体が形成される。

#### 【0047】

熱重合反応では、カチオン重合性有機物質100重量部に対して、本発明の重合開始剤0.1～10重量部、好ましくは0.5～4重量部の量で配合し、70～200℃の加熱を10分～2時間、好ましくは140～180℃の加熱を30～90分間加えることにより高分子量重合体が形成される。

#### 【0048】

上述のカチオン重合性有機物質と重合開始剤との混合に当たり、相溶性に乏しい場合に使用される適切な溶媒としては、炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、アルコール系溶媒、フェノール系溶媒、エーテルアセタール系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、窒素化合物系溶媒であり、具体的には、ジクロロメタ

ン、クロロホルム、メタノール、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリルなどである。これらはカチオン重合性有機物質100重量部に対して5～30倍量で使用され、好ましくは500～300重量部である。

# 【0049】

光重合反応に当たり増感性物質を反応系に添加することもできる。かかる増感性物質としては、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4,4-ジメトキシベンゾフェノン、チオキサノン、2-メチルチオキサノン、2,4-ジメチルチオキサノン、イソプロピルチオキサノン、2,4-ジエチルチオキサノン、2,4-イソプロピルチオキサノン、9,10-フェナンスレキノン、ジベンゾスベロン、2-メトキシナフタレン、4,4-ジエチルイソフタロフェノン、アントラキノ、  
~~2-メチルアントラキノ、2-エチルアントラキノ、ヒドロキシアントラキノ~~  
 ノン、アミノアントラキノ、アントラキノンスルホン酸、アセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-エトキシ-2-フェニルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェノン、4,4-ジメトキシアセトフェノン、4-フェニルアセトフェノン、アントラセン、1,2-ベンゾアントラセン、9-シアノアントラセン、9,10-ジシアノアントラセン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ビス(フェニルエチル)アントラセン、ベンゾインイソプロピルエーテル、ジベンゾスベレン、ジベンゾスベレノール、ジベンゾスベラン、4-フェニルベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、1-ニトロアントラキノ、1,2-ベンズアントラキノ、2-クロロアントラキノ、2,3-ジクロロ-6-ジシアノ-p-ベンゾキノ、2,3-ジメトキシ-5-メチル-1,4-ベンゾキノ、メトキシベンゾキノ、2,5-ジクロロ-p-ベンゾキノ、2,6-ジメチル-1,4-ベンゾキノ、4-ベンゾイルジフェニル、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4-メチル-ジフェニルスルフィド、o-ベンゾイル安息香酸、キニザリン、カンファーキノ、ベンジル、2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノ、アニトロン、キサントン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2,5-ジメチルベンゾフェノン、3,4-ジメチルベンゾフェノン、4-メトキ

シベンゾフェノン、4,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、3-ヒドロキシベンゾフェノン、4-エトキシアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,4-ジメトキシアセトフェノン、2,5-ジメトキシアセトフェノン、2,6-ジメトキシアセトフェノン、アニソイン、デゾキシアニソイン、ベンゾインメチルエールがある。

#### 【0050】

その他、可視光線を利用する場合には、色素系増感性物質であるクマリン系、チアジン系、アジン系、アクリジン系、キサンテン系の公知の増感剤の使用も考えられる。

#### 【0051】

増感性物質は、カチオン重合性物質100重量部当たり0.1～10重量部の量、好ましくは0.5～5重量部使用される。

#### 【0052】

本発明の光重合開始剤によって重合されるカチオン重合性有機物質としては、メチロール性化合物、エチレン性不飽和化合物、ポリアセタール化合物、オルガノシロキサン化合物、ポリアミド化合物、又は複素環式化合物である。一般に、セルロース系樹脂、不飽和ポリエステル、ポリスチレン、メタクリル及びアクリル樹脂、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエステルイミド、ポリアミドイミド等である。

#### 【0053】

たとえば、2つ以上の炭素原子と1つの酸素原子を保有する環状エーテル化合物を官能基として持つ化合物が有効であり、特に三員環環状エーテルを含有するエポキシ化合物が有効である。

#### 【0054】

エポキシ化合物の代表的な例としては、例えばオレフィノキサイド、ブチルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、p-アルキルフェノールグリシジルエーテル等の如き配合時に反応性希釈剤としても使用されるモノエポキシ化合物、1分子中の側鎖及び分子鎖末端等に2つ以上の三員環環状エーテル官能基を含有するポリエポキシド化合物、例えばクレゾールノ

ボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ化合物等がある。又、これらの水添及びフッ素又臭素などのハロゲン型も使用できる。

## 【0055】

四員環環状エーテルを含有するモノオキセタン化合物及び1分子中に2つ以上の四員環環状エーテル官能基を含有するオキセタン化合物も有効である。

## 【0056】

又、オルガノシロキサン化合物についても有効であり、中でも環状シロキサン類が有効であり、環状シロキサン基を分子内、末端又はペンダント状で含有するオリゴマー等も使用できる。

## 【0057】

2種類以上のカチオン重合性有機物質を混合状態で使用することも可能である。ここで、2種類以上とは、それぞれ同種の系又は異種の系の化合物の混合物をいう。たとえば、環状シロキサンとエポキシ化合物の混合物である。

## 【0058】

本発明の重合開始剤を使用するカチオン重合性有機物質の重合反応の反応機構は完全には解明されてはいないが、次のように考えられる。

## 【0059】

すなわち、フェロセニウムカチオンは、光照射又は加熱されると、その一部が下記スキームIに示す如く、別の構造を有する活性種(X)に変化することが可能である。この活性種(X)は1つのシクロペンタジエニル配位子が3個の炭素原子のみで鉄に結合しているものであり、このために鉄の周辺の立体的な障害が緩和される。

## 【0060】

このようなシクロペンタジエニル配位子の配位形式が条件によって変化することは多くの有機金属錯体で確認されている(例えば、J. M. O'CONNOR, C. P. CASEY: Chem. Rev. 87, p. 307~318 (1987))。

## 【0061】

モノマーが存在しない場合には、この活性種(X)は元の基底状態へ戻るので

、結果として光照射又は加熱下では元の状態と活性種 (X) との平衡混合物を形成していることになる。しかし、モノマーが添加された場合には、系中の活性種 (X) のフェロセニウムカチオン部分の立体障害が小さいため、そのカチオン性鉄中心によって重合が開始され、モノマーの挿入によって重合の生長反応が起こる。

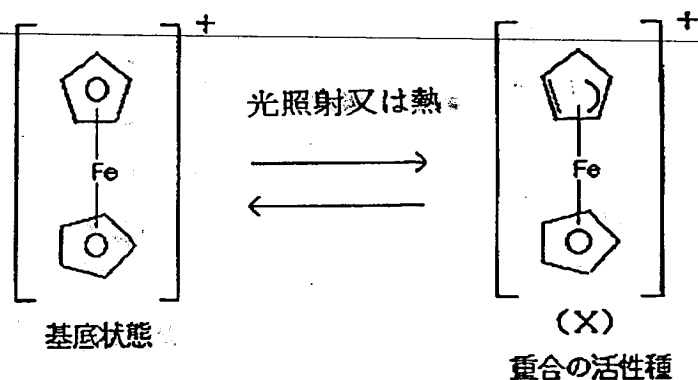
【0062】

スキーム I

【0063】

推定される反応機構

【化1】

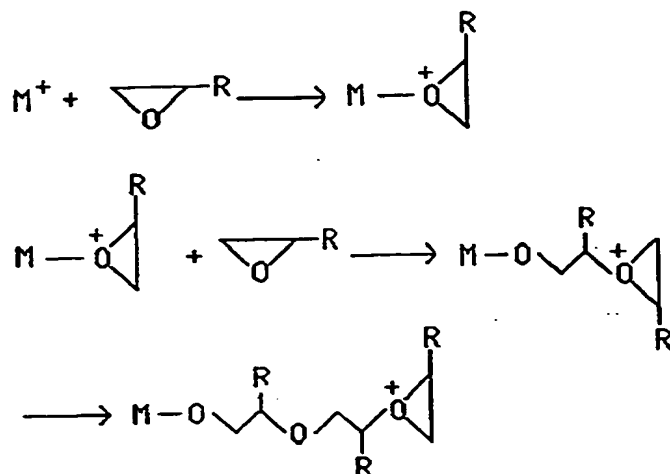


【0064】

エポキシ化合物の重合反応 (Mは活性種の中心金属である)



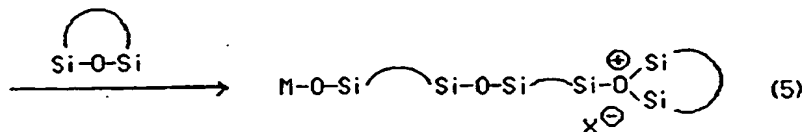
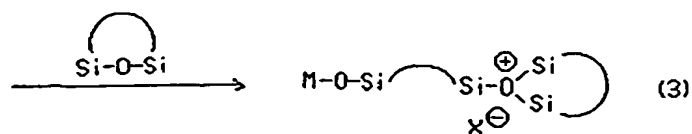
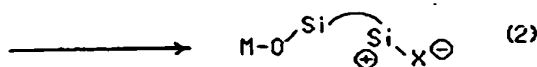
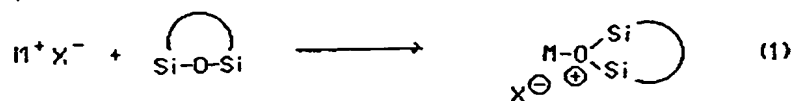
【化2】



【0065】

オルガノシロキサン化合物の重合反応 (Mは活性種の中心金属である)

【化3】



【0066】

一方、重合は連鎖移動等で停止するが、光照射又は加熱下では光又は熱的励起による活性種 (X) が継続して生成するので、これが新たに重合を開始する。このように、光照射又は加熱下では、モノマーのポリマーへの転化は継続的に起こ

るが、光又は熱を遮断すると、新しい重合活性種が発生せず、重合を行っている活性種が重合を停止して反応が終わる。

## 【0067】

本発明の重合開始剤は、I) 開始剤単独の状態では、(a) 湿気(水分)及び酸・アルカリに対する安定性を有し、(b) カチオン重合性有機物質、例えばエポキシ化合物に対する良好な溶解性を有し、II) カチオン重合性有機物質との混合物とした状態では、(a) 開始剤の少量添加(0.5~4%)で厚膜硬化性に優れており、(b) 混合物中の湿気(水分)による分解を生ぜず、(c) 混合物の粘度安定性に優れており、さらにIII) 光重合、熱重合、光重合と熱重合の併用のそれぞれの方法によって得られた硬化物の物性では、(a) 低電食性、たとえば銅基板に対して良好な耐電食性を示し、(b) カチオン重合性物質、たとえばエポキシ化合物との配合物の場合、エポキシ樹脂本来の特性を損なわない重合物(硬化物)が得られ、加えて、2種類以上の系の異なるカチオン重合物質の複合体(硬化物)も得られる等の特性を有する。

## 【0068】

次に幾つかの実施例により本発明をさらに詳述するが、これら実施例は本発明の好適な具体例を示すものであり、本発明を限定するものではない。

## 【0069】

なお、本発明のイオン会合体結晶性物質の調製に当たり、メタロセン誘導体については市販品(東京化成社製、アルドリッチ社製)を使用した。他のメタロセン誘導体の合成法については下記の文献を参照する。

## 【0070】

a) 前駆物質について;

- ・ L. DeVRIES, J. Org. Chem., 25 1838 (1960)
- ・ R. S. THRELKEL, J. E. BERCAW., J. Organometallic Chemistry, 136 1~5 (1977)
- ・ D. FEITLER, G. M. WHITESIDES., Inorg. Chem. Vol. 15, No. 2, 466 (1976)

## 【0071】

b) メタロセン誘導体について；

・ D. M. DUGGAN, D. N. HENDRICKSON., *Inorg. Chem.* Vol. 14, No. 5, 955 (1975)

・ KAI-MING, J. C. CALABRESE, W. M. BEIFF, J. S. MILLER., *Organometallics*, 10 688~693 (1991)

【0072】

さらに、使用する四座配位ボラート錯体化合物の内、テトラキス〔3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボラートナトリウム塩は、市販されている製品(同仁化学研究所(株)製)、テトラキス(1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル)ボラートリチウム塩(旭硝子社製)を使用できるが、たとえばテトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート錯体化合物については下記参考例の如く合成して使用した。

【0073】

参考例

テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラートナトリウム塩の合成法

乾燥した容量500mlのパイレックス製フラスコに還流冷却器を接続し、フラスコ内の空気を不活性ガスにて置換した後、金属マグネシウム4.65gを入れ、次に無水ジエチルエーテル100mlを加え、攪拌しながら氷浴にて冷却した。さらに、予め1-ブロモ-3,5-ジフルオロベンゼン43.52gに無水ジエチルエーテル50mlを加えた溶液を1時間かけて滴下し、その後3時間放置した。反応終了後、無水ジエチルエーテルに混合した3-フッ化ホウ素エーテル錯体4.542gを40分かけて滴下した後、攪拌しながら常温にて16時間放置した。次いで、炭酸ナトリウム30gを純水100mlに溶解させた溶液を30分かけて滴下させた。その後、攪拌しながら常温にて24時間放置し、水相と有機相を相間分離し、有機相を取り出し、硫酸ナトリウムにて乾燥させた後、濾別し、濾液をエバポレーター(油浴温度70℃)に入れ、ジエチルエーテルを留去して茶褐色の固体を得た。

【0074】

茶褐色固体をシリカゲルにてさらに精製し、テトラキス(3,5-ジフルオロ

フェニル) ボラートナトリウム塩10.3 gを白色固体として得た。

【0075】

なお、参考とした文献は下記のとおりである。

- ・ 小林宏，園田高明，犬養吉成，詫摩啓輔，旭化成工業技術奨励会研究報告，42 (1983)
- ・ 市川淳士，小林宏，園田高明，有機合成化学，46，943～953 (1988)
- ・ K. FUKUI, M. KASHIWAGI, H. MIYAMOTO, A. SONODA, J. ICHIKAWA, H. KOBAYASHI, T. SONODA., J. Fluorine Chem. 57, 307～321 (1992)

【0076】

#### 【実施例1】

#### フェロセニウム／テトラキス（3,5-ジフルオロフェニル）ボラートの合成

乾燥した容量300mlのピアレックス製ナス形フラスコに磁性攪拌子を入れ、市販のフェロセン（C A S<sup>®</sup> 102-54-5）1 gを濃硫酸10 gに加え、室温にて5時間攪拌した後、純水100mlを少しずつ加え、容器を冷却し、PTFE濾紙にて濾過した。

【0077】

濾液を、容量300mlのピアレックス製ビーカーに移し、磁性攪拌子にて攪拌しながら、テトラキス（3,5-ジフルオロフェニル）ボラートナトリウム塩2.75 gのエタノール溶液5 mlを加えたところ、青色の結晶が析出した。

【0078】

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレータにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレータにて乾燥した。

【0079】

フェロセニウム／テトラキス（3,5-ジフルオロフェニル）ボラート1.6 g（収率43%）を得た。

【0080】

#### 【実施例2】

#### ジメチルフェロセニウム／テトラキス（3,5-ジフルオロフェニル）ボラートの合成

実施例 1 と同様の装置を用いて、市販のジメチルフェロセン (CAS 1291-47-0) 1 g を濃硫酸 10 g に加え、室温にて 5 時間攪拌した後、純水 100 ml を少しずつ加え、容器を冷却し、PTFE 濾紙にて濾過した。

【0081】

濾液を、容量 300 ml のパイレックス製ビーカーに移し、磁性攪拌子にて攪拌しながら、テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラートナトリウム塩 2.38 g のエタノール溶液 5 ml を加えたところ、青色の結晶が析出した。

【0082】

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレータにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

【0083】

ジメチルフェロセン/テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラート 1.68 g (収率 53%) を得た。

【0084】

得られた生成物の同定を、日本電子製  $^1\text{H}$ -NMR (EX-400 核磁気共鳴吸収装置) にて行い、下記のデータを得た。

【0085】

$^1\text{H}$ -NMR [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト (ppm)]

3.20 (シクロペタジエニル) ; 6.0-8.0 (フェニル)

【0086】

【実施例 3】

1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム/テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラートの合成

実施例 1 と同様の装置を用いて、1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセン 1 g を濃硫酸 15 g に加え、室温にて 16 時間攪拌した後、純水 100 ml を加え、容器を冷却し、PTFE 濾紙にて濾過し、濾液を攪拌しながら 60℃ まで加熱し、テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラートナトリウム塩 1.89 g のエタノール溶液 5 ml を加えたところ、青緑色結晶が析出した。

【0087】

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

## 【0088】

1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム/テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート1.29 g (収率47.5%)を得た。

## 【0089】

## 【実施例4】

n-ブチルフェロセニウム/テトラキス(3,5ジフルオロフェニル)ボラートの合成

容量100mlのパイレックス製ナス形フラスコに磁性攪拌子を入れ、塩化鉄(III) 0.32 g 及びアセトニトリル 30 ml を加え、塩化鉄(III)を溶解させた。更に、市販のn-ブチルフェロセン(CAS 31904-29-7) 0.48 g 及び純水 20 ml を加え、1時間攪拌した。ついで、テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラートナトリウム塩 0.97 g を加え、攪拌しながら水浴にて60℃まで加熱し、そのまま30分間放置した後、反応溶液の水分及び有機溶剤をエバポレーターにて留去し、析出物にジクロロメタン及び純水を加え、30分間攪拌した。ついで、水相及び有機相を相間分離させ、有機相を取り出し、エバポレーターにて溶剤を留去し、乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

## 【0090】

n-ブチルフェロセニウム/テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート 1 g (収率71.5%)を得た。

## 【0091】

同定を実施例2と同様に<sup>1</sup>H-NMRにて行い、下記のデータを得た。

## 【0092】

<sup>1</sup>H-NMR [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト(ppm)]  
3.15 (シクロペンタジエニル) ; 6.71, 6.47 (フェニル) ; 0.86-2.04 (ブチル)

## 【0093】

## 【実施例 5】

tert-アミルフェロセニウム / (3,5-ジフルオロフェニル) ボラートの合成

実施例 4 と同様の装置及び操作法により、市販の tert-アミルフェロセン (CAS 53954-86-2) 0.51 g、塩化鉄 (III) 0.32 g、アセトニトリル 30 ml、純水 20 ml 及びテトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラートナトリウム塩 0.97 g から、tert-アミルフェロセン / テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラート 0.87 g (収率 60.7%) を得た。

## 【0094】

$^1\text{H-NMR}$  [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト (ppm)]  
32.1 (シクロペンタジエニル) ; 12.82 (メチレン) ; 6.72, 6.48 (フェニル)  
; -12.1 [メチル (アミル基)]

## 【0095】

## 【実施例 6】

(ジヒドロキシボリル) フェロセニウム / テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラートの合成

実施例 4 と同様の装置及び操作法により、市販のフェロセンボロニックアシド (CAS 12152-94-2) 0.3 g、塩化鉄 (III) 0.021 g、アセトニトリル 30 ml、純水 10 ml 及びテトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラートナトリウム塩 0.635 g から、(ジヒドロキシボリル) フェロセニウム / テトラキス (3,5-ジフルオロフェニル) ボラート 0.46 g (収率 51%) を得た。

## 【0096】

同定を実施例 2 と同様に  $^1\text{H-NMR}$  にて行い、下記のデータを得た。

## 【0097】

$^1\text{H-NMR}$  [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト (ppm)]  
32.6 (シクロペンタジエニル) ; 6.72, 6.44 (フェニル)

## 【0098】

## 【実施例 7】

フェロセニウム / テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル]

ボラートの合成

実施例 1 と同様の装置を用いて、市販のフェロセン 0.5 g を濃硫酸 10 g に加え、室温にて 5 時間攪拌した後、純水 100 ml を加え、容器を冷却し、PTFE 濾紙にて濾過した。濾液を容量 300 ml のパイレックス製ビーカーに移し、攪拌しながらテトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラートナトリウム塩 (CAS 79060-88-1) 2.48 g のエタノール溶液 7 ml を加えたところ、青色結晶が析出した。

【0099】

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

【0100】

フェロセニウム/テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート 1.73 g (収率 61.3%) を得た。

【0101】

## 【実施例 8】

ジメチルフェロセニウム/テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラートの合成

実施例 1 と同様の装置と操作法により、ジメチルフェロセン 0.5 g、濃硫酸 10 g、テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラートナトリウム塩 2.15 g のエタノール溶液 7 ml からジメチルフェロセニウム/テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート 1.36 g (収率 54.1%) を得た。

【0102】

同定を実施例 2 と同様に  $^1\text{H}$ -NMR にて行い、下記のデータを得た。

【0103】

$^1\text{H}$ -NMR [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト (ppm)]

34.5, 31.2 (シクロペンタジエニル) ; 7.78, 7.67 (フェニル) ; -10.63 (メチル)

【0104】



## 【実施例 9】

1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラートの合成

実施例 1 と同様の装置を用いて、1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセン 0.5 g を濃硫酸 10 g に加え、室温にて 16 時間攪拌した後、純水 100 ml を加え、容器を冷却し、PTFE 濾紙にて濾過し、濾液を攪拌しながら水浴にて 60℃ まで加熱し、テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラートナトリウム塩 1.71 g のエタノール溶液 7 ml を加えたところ、青緑色の結晶が析出した。

## 【0105】

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

## 【0106】

1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート 1.08 g (収率 51.5%) を得た。

## 【0107】

同定を実施例 2 と同様に  $^1\text{H}$ -NMR にて行い、下記のデータを得た。

## 【0108】

$^1\text{H}$ -NMR [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト (ppm)]

17.1 (メチル) ; 7.58, 7.50 (フェニル)

## 【0109】

## 【実施例 10】

ジメチルフェロセニウム／テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボラートの合成

実施例 1 と同様の装置を用いて、ジメチルフェロセン 0.5 g を濃硫酸 10 g に加え、室温にて 5 時間攪拌した後、純水 100 ml を加え、容器を冷却し、PTFE 濾紙にて濾過し、濾液を攪拌しながら水浴にて 40℃ まで加熱し、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボラートリチウム塩 (CAS 2797-28-6) 1.

6 g のエタノール溶液 7 ml を加えたところ、青色結晶が析出した。

【0110】

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

【0111】

ジメチルフェロセニウム／テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート 0.97 g（収率 46.5%）を得た。

【0112】

同定を実施例 2 と同様に  $^1\text{H}$ -NMR にて行い、下記のデータを得た。

【0113】

$^1\text{H}$ -NMR [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト (ppm)]

34.0 (メチル) ; 7.10, 7.02 (フェニル)

【0114】

【実施例 11】

1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラートの合成

実施例 1 と同様の装置を用いて、1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセン 0.5 g を濃硫酸 10 g に加え、室温にて 16 時間攪拌した後、純水 100 ml を加え、容器を冷却し、PTFE 濾紙にて濾過し、濾液を攪拌しながら 60℃ まで加熱し、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラートリチウム塩 1.27 g のエタノール溶液 7 ml を加えたところ、青緑色結晶が析出した。

【0115】

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

【0116】

1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム／テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート 1.05 g（収率 60%）を得た。

【0117】

同定を実施例 2 と同様に  $^1\text{H}$ -NMR にて行い、下記データを得た。

【0118】

 $^1\text{H}$ -NMR [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト (ppm)]

34.0 (メチル)

【0119】

【実施例 12】

1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム/テトラキス [4-(トリフルオロメチル) フェニル] ボラートの合成

実施例 1 と同様の装置を用いて、1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセン 0.5 g を濃硫酸 10 g に加え、室温にて 16 時間攪拌した後、純水 100 ml を加え、容器を冷却し、PTFE 濾紙にて濾過し、濾液を攪拌しながら、水浴にて 60℃ まで加熱し、テトラキス [4-(トリフルオロメチル) フェニル] ボラートナトリウム塩 1.14 g のエタノール溶液 5 ml を加えたところ、青緑色結晶が析出した。

【0120】

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

【0121】

1,2,4,1',2',4'-ヘキサメチルフェロセニウム/テトラキス [4-(トリフルオロメチル) フェニル] ボラート 0.71 g (収率 44.7%) を得た。

【0122】

【実施例 13】

(2-フェロセニルエチル) フェロセニウム/テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラートの合成

実施例 1 と同様の装置を用いて、市販の 1,2-ジフェロセニルエタン (CAS 12156-05-7) 1 g を濃硫酸 15 g に加え、室温にて 16 時間攪拌した後、純水 100 ml を加え、容器を冷却し、PTFE 濾紙にて濾過し、濾液を攪拌しながら、水浴にて 70℃ まで加熱し、テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラートナトリウム塩 4.86 g を加えたところ、青緑色結晶が析出した。容器をそのまま 1 時間攪拌放置した後、析出物を濾取し、純水にて洗浄

し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

# 【0 1 2 3】

(2-フェロセニルエチル) フェロセニウム/テトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラート 3.16 g (収率 59.2%) を得た。

# 【0 1 2 4】

同定を実施例 2 と同様に  $^1\text{H}$ -NMR にて行い、下記のデータを得た。

# 【0 1 2 5】

$^1\text{H}$ -NMR [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト (ppm)]  
16.6 (メチレン) ; 7.57, 7.43 (フェニル)

# 【0 1 2 6】

上記実施例 1 ~ 1 3 にて合成したイオン会合体結晶物質が、カチオン重合性有機物を光照射、加熱及び光照射プラス加熱の手法によりカチオン重合させて、高分子重合体 (硬化物) を形成させるとの特性を有する重合開始剤として機能するものであることを証明するため、以下の実験を行った。詳細を後述の実施例に示す。

# 【0 1 2 7】

各例において、カチオン重合性有機物質として使用するオルガノシロキサン化合物及び重合開始剤でなる反応系を調製するに当たり、容量 1 0 m l の透明ガラス製ねじロビンに、実施例 1 ~ 1 3 で合成した各イオン会合体結晶物質でなる重合開始剤をオルガノシロキサン化合物 100 重量部に対して 2 重量部の量で投入し、更に、開始剤を分散させるための溶剤としてジクロロメタン 1 0 ~ 5 0 重量部を加え、攪拌、混合し、分散させた。

# 【0 1 2 8】

オルガノシロキサン化合物の内、揮発性の低い物質に関しては、前述の如く調製した溶液を、一穴型ホールスライドガラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、60℃熱風循環炉に 1 0 分間、ついで 8 0℃熱風循環炉に 3 分間放置した後、室温にもどしたものを試験片とした。又、揮発性及び昇華性を有するオルガノシロキサン化合物に関しては、オルガノシロキサン化合物 100 重量部

当たり 10 重量部のジクロロメタンを加え、重合開始剤を所定量加えた後、混合液を攪拌、分散させ、ビン封入の状態で、光照射 ( $6000 \text{ mJ/cm}^2$ ) を 4 回行った後、ビン内部に形成されたゴム状硬化物を取り出し、ソックスレー抽出試験用円筒ガラス (濾過板付のガラスフィルター NO. GP-100) に移し、ゲル分率の測定を行った。

## 【0129】

光照射は、コールドミラーを具備するメタルハイドランプからの紫外線とした。露光量を 365 nm の光量の積算光量として求めた。

## 【0130】

加熱は、恒温槽を所定温度 (160℃ 又は 180℃) に設定した雰囲気内に放置することにより行った。

## 【0131】

ゲル分率は、ソックスレー抽出器にスライドガラス板上で硬化させた状態、又はガラス円筒中に投入した状態の試験片を投入後、16 時間低分子量成分の抽出を行い、取り出した後、80℃ 熱風循環炉にて 1 時間乾燥させた状態の試験片の未抽出成分量を測定した結果である。

## 【0132】

オルガノシロキサン化合物、各重合開始剤及び溶剤等の攪拌、混合に当たっては、ジェネレーター径 5 mm のハンドホモジナイザー及び小型シェーカー等を用い、室温にて分散、溶解させた。

## 【0133】

## 【実施例 14～26】

環状シロキサンの 1 種である 1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン (ゲレスト社製; SIT 7530.0; CAS 2370-88-9) 100 重量部に対して、実施例 1～13 で合成したイオン会合体結晶物質でなる各重合開始剤 2 重量部、及びジクロロメタン 50 重量部を添加し、攪拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドガラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、60℃ 熱風循環炉に 10 分間、ついで 80℃ 熱風循環炉に 3 分間放置した後、光照射 ( $8000 \text{ mJ/cm}^2$ ) を行った。

【0 1 3 4】

塗布膜のゲル分率を表 1 に示す。

【0 1 3 5】

【表 1】

実施例 (番号)	開始剤	塗布膜ゲル分率*(%)
1 4	実施例 1	7 6 . 2
1 5	" 2	6 8 . 4
1 6	" 3	3 5 . 6
1 7	" 4	6 1 . 0
1 8	" 5	2 8 . 9
1 9	" 6	7 9 . 3
2 0	" 7	4 9 . 0
2 1	" 8	7 7 . 5
2 2	" 9	3 8 . 8
2 3	" 1 0	8 9 . 3
2 4	" 1 1	5 3 . 5
2 5	" 1 2	4 0 . 6
2 6	" 1 3	7 7 . 2

【0 1 3 6】

【実施例 2 7 ~ 3 0】

ヘキサメチルシクロテトラシロキサン (D 3) [ゲレスト社製 ; S I H 6105 . 0 ; C A S 541 - 0 5 - 9) 1 0 0 重量部に対して、実施例 8、9、1 0、1 1 で合成したイオン会合体結晶性物質でなる各重合開始剤 2 重量部、ベンゾフェノン (C S A 119 - 6 1 - 9) (増感剤) 4 重量部及びジクロロメタン 3 0 重量部を添加し、透明ガラス製ねじロビンにおいて攪拌、混合し、重合開始剤が分散された状態の反応系について、ビンに収容されたままの状態直接光照射 ( $6000 \text{ m J } / \text{cm}^2$ ) を 4 回行い、ビン内で形成されたゴム状硬化物をビンより取り出し、ソックスレー抽出試験用ガラス円筒に移し測定を行った。

硬化物のゲル分率を表 2 に示す。

【0137】

【表2】

実施例（番号）	開始剤	塗布膜ゲル分率（%）
27	実施例 8	60.8
28	" 9	43.5
29	" 10	77.8
30	" 11	51.4

【0138】

【実施例31】

オクタメチルシクロテトラシロキサン（D4）〔ゲレスト社製；SIO 6700 .0；CAS 556-67-2〕100重量部に対して、実施例10で合成したイオン会合体結晶性物質でなる重合開始剤2重量部、~~ベンゾフェノン（増感剤）4重量部~~及びジクロロメタン30重量部を添加し、透明ガラス製ねじロビンにおいて攪拌、混合し、重合開始剤が分散された状態の直接光照射（ $6000\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）を4回行い、ビン内で形成されたゴム状硬化物をビンより取り出し、ソックスレー抽出試験用ガラス円筒に移し、測定を行った。

【0139】

硬化物はゲル分率69.3%を示した。

【0140】

【実施例32】

デカメチルシクロペンタシロキサン（D5）（信越化学工業（株）製；LS 9000；CAS 541-02-6）100重量部に対して、実施例10で合成したイオン会合体結晶物質でなる各重合開始剤2重量部、ベンゾフェノン（増感剤）4重量部及びシクロロメタン50重量部を添加し、攪拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドガラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、60℃熱風循環炉に10分間、ついで80℃熱風循環炉に3分間放置した後、光照射（ $8000\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）を行った。

【0141】

塗布膜のゲル分率は70.7%を示した。

【0142】

## 【実施例 33】

ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D6) (信越化学工業 (株) 製; LS 9060; CAS 540-97-6) 100重量部に対して、実施例 10 で合成したイオン会合体結晶物質でなる各重合開始剤 2 重量部、ベンゾフェノン (増感剤) 4 重量部及びジクロロメタン 50 重量部を添加し、攪拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドガラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、60℃熱風循環炉に 10 分間、ついで 80℃熱風循環炉に 3 分間放置した後、光照射 ( $8000\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) を行った。

【0143】

塗布膜のゲル分率は 52.4% であった。

【0144】

## 【実施例 34～36】

2,2,5,5-テトラメチル-2,5-ジシラノ-1-オキサシクロペンタン (ゲレスト社製; SIT 7540.0; CAS 7418-20-4) 100重量部に対して、実施例 8、10、11 で合成したイオン会合体結晶物質でなる各重合開始剤 2 重量部、ベンゾフェノン (増感剤) 4 重量部及びジクロロメタン 50 重量部を添加し、攪拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドガラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、60℃熱風循環炉に 10 分間、ついで 80℃熱風循環炉に 3 分間放置した後、光照射 ( $8000\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) を行った。

【0145】

塗布膜のゲル分率を表 3 に示す。

【0146】

【表 3】

実施例 (番号)	開始剤	塗布膜ゲル分率 (%)
34	実施例 8	36.3
35	" 10	72.4
36	" 11	35.2



【0147】

## 【実施例37】

ヘキサエチルシクロトリシロキサン（ゲレスト社製；S I H 5990.0；C A S 2031-79-0）100重量部に対して、実施例10で合成したイオン会合体結晶物質でなる重合開始剤2重量部、ベンゾフェノン（増感剤）4重量部及びジクロロメタン50重量部を添加し、攪拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドガラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、60℃熱風循環炉に10分間、ついで80℃熱風循環炉に3分間放置した後、光照射（8000mJ/cm<sup>2</sup>）を行った。

【0148】

塗布膜のゲル分率は40.2%であった。

【0149】

## 【実施例38】

フェニルヒドロシクロシロキサン（ゲレスト社製；S I P 6736.5）100重量部に対して、実施例10で合成したイオン会合体結晶物質でなる重合開始剤2重量部、ベンゾフェノン（増感剤）4重量部及びジクロロメタン50重量部を添加し、攪拌、混合し、均一に分散された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドガラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、60℃熱風循環炉に10分間放置した後、光照射（8000mJ/cm<sup>2</sup>）を行った。

【0150】

塗布膜のゲル分率は65.8%であった。

【0151】

上記実施例8、10にて合成したイオン会合体結晶性物質でなる重合開始剤が、オルガノシロキサン化合物（環状シロキサン）に対して光重合プラス熱重合性を発揮することを証明するため実施例39～46に硬化例を示した。

【0152】

## 【実施例39～42】

デカメチルシクロペンタシロキサン（D5）及びドデカメチルシクロヘキサシロキサン（D6）100重量部に対して、実施例8、10で合成したイオン会合体

結晶性物質でなる各重合開始剤 2 重量部、ベンゾフェノン（増感剤）4 重量部及びジクロロメタン 30 重量部を添加し、透明ガラス製ねじロビンにおいて、攪拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドガラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、60℃熱風循環炉に10分間放置した後、室温まで冷却し、光照射（6000mJ/cm<sup>2</sup>）を行った。得られた硬化物ゲル分率を表4に示す。

## 【0153】

更に、上述の如く光照射（6000mJ/cm<sup>2</sup>）を行った試験片を、恒温槽を用いて160℃に設定した雰囲気中に1時間放置することによって熱処理を加えた後における試験片のゲル分率を表5に示す。

## 【0154】

【表4】

実施例（番号）	環状シロキサン	開始剤	ゲル分率（%）
39	D5	実施例 8	53.2
40	D6	" 8	38.4
41	D5	" 10	59.6
42	D6	" 10	43.4

## 【0155】

【表5】

実施例（番号）	ゲル分率（%）
39	79.4
40	82.3
41	91.2
42	89.5

## 【0156】

主鎖にシロキサンを有し、末端（側鎖）にカチオン重合反応性の官能基を持つ、いわゆる変性シリコン化合物に対しても、本発明の重合開始剤が全く同様の機能を発揮することを証明するため実施例43～50に硬化例を記載した。

## 【0157】

## 【実施例 43～50】

シリコーン変性エポキシモノマーとして 1,3-ビス(グリシドキシプロピル)テトラメルジシロキサン(ゲレスト社製; SIH 1115.0; CAS 126-80-7) 100重量部に対して、実施例 2、3、8、9、10、11、12、13 で合成したイオン会合体結晶物質でなる各重合開始剤 1 重量部、ベンゾフェノン(増感剤) 2 重量部及びジクロロメタン 50 重量部を添加し、攪拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液を、一穴型ホールスライドガラスの中央部の窪みに溶液がはみ出さないよう塗布し、60℃熱風循環炉に 10 分間、ついで 80℃熱風循環炉に 3 分間放置した後、光照射(8000mJ/cm<sup>2</sup>)を行った。

## 【0158】

塗布膜のゲル分率を表 6 に示す。

## 【0159】

【表 6】

実施例(番号)	開始剤	ゲル分率(%)
43	実施例 2	70.6
44	" 3	57.6
45	" 8	84.4
46	" 9	73.5
47	" 10	77.9
48	" 11	75.2
49	" 12	48.3
50	" 13	85.0

## 【0160】

上記実施例 3、9、11、12 にて合成した各イオン会合体結晶性物質でなる重合開始剤が、光照射、光照射プラス加熱、加熱のみの 3 通りの硬化方法を可能にすることを証明するため、実施例 51～85 に硬化方法例を示す。

## 【0161】

硬化実験に使用した化合物は代表的なカチオン重合反応性を持つエポキシ化合物である。

## 【0 1 6 2】

## 【実施例 5 1 ~ 6 2】

これらの実施例は光照射による硬化反応に関するものである。

## 【0 1 6 3】

フェノールノボラックタイプのエポキシ樹脂 [エポキシ当量 170 ~ 190 ; 大日本インキ化学社製 ; エピクロン (登録商標) N-730A] 、ビスフェノール F タイプのエポキシ樹脂 [エポキシ当量 165 ~ 185 : 大日本インキ化学社製 ; エピクロン (登録商標) 830] 、水添ビスフェノール A タイプのエポキシ樹脂 [エポキシ当量 215 ; 油化シェルエポキシ社製 ; エピコート (登録商標) R X E 2 1] の各エポキシ樹脂を予め固形分 5 0 % になるように、メチルエチルケトンに溶解した溶液に、エポキシ樹脂 100 重量部当たり、実施例 3、9、1 1、1 2 で合成したイオン会合体結晶性物質~~で~~なる各重合開始剤を、実施例 3 及び 1 2 のものについては 1 重量部、実施例 9 及び 1 1 のものについては 0.7 重量部、増感剤として Dibenzosuberone (C A S 1210-35-1) 2 重量部を添加し、攪拌、混合し、均一に分散させた。これらの溶液を乾燥膜厚が均一に 200  $\mu$  m になるようにガラス板上に塗布し、溶剤を留去するため 6 0  $^{\circ}$  C の熱風循環炉に 2 0 分間ついで 8 0  $^{\circ}$  C の熱風循環炉に 1 0 分間放置して乾燥し、試験片とした。

## 【0 1 6 4】

光照射は、コールドミラーを具備するメタルハライドランプからの紫外線とした。露光量は 365 n m の光量の積算光量として求めた。

## 【0 1 6 5】

硬化度合を確認するため、塗布膜のゲル分率を測定した。ゲル分率の測定に当たり、ガラス板上で硬化させたエポキシ樹脂の塗布物を試験片としてソックスレー抽出器の抽出部に投入し、溶媒としてアセントを使用して 1 6 時間低分子量成分の抽出を行い、取り出した後、8 0  $^{\circ}$  C 熱風循環炉にて 1 時間乾燥後、ガラス板上の塗布膜の未抽出成分量を測定した。

## 【0 1 6 6】

上記の如く調製した各試験片に光照射として 8000 m J /  $\text{cm}^2$  の光量を当てた。

## 【0 1 6 7】

塗布膜のゲル分率を表 7 に示す。

【0168】

【表 7】

実施例(番号)	エポキシ樹脂	開始剤	ゲル分率 (%)
5 1	フェノールボラックタイプ	実施例 3	85.3
5 2	"	" 9	90.1
5 3	"	" 11	93.2
5 4	"	" 12	79.4
5 5	ビスフェノールFタイプ	" 3	83.5
5 6	"	" 9	89.3
5 7	"	" 11	91.5
5 8	"	" 12	92.8
5 9	水添ビスフェノールAタイプ	" 3	83.6
6 0	"	" 9	91.3
6 1	"	" 11	93.0
6 2	"	" 12	89.7

【0169】

【実施例 63～74】

これらの実施例は、光照射プラス加熱処理による硬化に関するものである。

【0170】

実施例 51 と同様の方法に従い、各エポキシ化合物を用いて調製した試験片に光照射として  $3000 \text{ mJ/cm}^2$  当てた。この時点における試験片のゲル分率を表 8 に示した。

【0171】

更に、上記の如く光照射 ( $3000 \text{ mJ/cm}^2$ ) を行った試験片を、恒温槽を用いて  $160^\circ\text{C}$  に設定した雰囲気中に 1 時間放置することによって熱処理した後における硬化物のゲル分率を表 9 に示した。

【0172】

【表 8】

実施例(番号)	エポキシ樹脂	開始剤	ゲル分率 (%)
63	フェノールボラックタイプ	実施例 3	62.3
64	"	" 9	69.1
65	"	" 11	75.7
66	"	" 12	56.2
67	ビスフェノールFタイプ	" 3	70.3
68	"	" 9	77.9
69	"	" 11	80.5
70	"	" 12	79.2
71	水添ビスフェノールAタイプ	" 3	76.7
72	"	" 9	79.2
73	"	" 11	83.4
74	"	" 12	81.6

【0173】

【表9】

実施例(番号)	ゲル分率 (%)
63	92.3
64	95.2
65	94.3
66	91.5
67	94.8
68	96.2
69	93.3
70	94.7
71	94.8
72	96.7
73	91.3
74	90.6

【0174】

## 【実施例 75～86】

これらの実施例は、本発明による重合開始剤が、エポキシ化合物のカチオン重合に際して熱重合性を発揮することを示すものである。

## 【0175】

実施例 51 と同様の方法に従って、各エポキシ化合物を用いて調製した試験片を、光照射することなく、恒温槽を用いて 180℃ に設定した雰囲気中に 2 時間放置することによって熱処理した後の塗布膜のゲル分率の数値を表 10 に示した。

## 【0176】

【表 10】

実施例(番号)	エポキシ樹脂	開始剤	ゲル分率 (%)
75	フェノールボラックタイプ	実施例 3	78.5
76	"	" 9	80.9
77	"	" 11	76.3
78	"	" 12	85.7
79	ビスフェノールFタイプ	" 3	77.9
80	"	" 9	79.1
81	"	" 11	78.8
82	"	" 12	69.2
83	水添ビスフェノールAタイプ	" 3	87.7
84	"	" 9	93.1
85	"	" 11	91.3
86	"	" 12	92.1

## 【0177】

次に、本発明による重合開始剤が、異種のカチオン重合性有機物質の混合物に対して、光照射、光照射プラス加熱、加熱のみの 3 通りの硬化方法を可能にするものであることを示す。

## 【0178】

## 【実施例 87～99】

環状シロキサン及び水添ビスフェノールAエポキシ樹脂の混合物の硬化

ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D 6) 5 0 重量部及び水添ビスフェノール A 樹脂 5 0 重量部に対して、実施例 1 ~ 1 3 で合成したイオン会合体結晶性物質でなる各重合開始剤 1 重量部、ついでジベンゾスベロン (増感剤) 2 重量部及びジクロロメタン 2 0 重量部を添加し、攪拌、混合し、均一に分散された状態で得られた溶液を乾燥膜厚が均一に 200  $\mu$  m になるようにガラス板上に塗布し、溶剤を留去するため 6 0  $^{\circ}$ C 熱風循環濾に 1 0 分間、ついで 8 0  $^{\circ}$ C 熱風循環濾に 3 分間放置した後、光照射 (8000 m J /  $\text{cm}^2$ ) を行った。

【0 1 7 9】

塗布膜のゲル分率を表 1 1 に示す。

【0 1 8 0】

【表 1 1】

実施例番号	開始剤	ゲル分率 (%)
8 7	実施例 1	8 7 . 4
8 8	" 2	8 1 . 5
8 9	" 3	7 9 . 3
9 0	" 4	8 8 . 7
9 1	" 5	6 9 . 4
9 2	" 6	7 7 . 9
9 3	" 7	9 2 . 8
9 4	" 8	8 9 . 7
9 5	" 9	9 3 . 5
9 6	" 1 0	9 1 . 4
9 7	" 1 1	8 2 . 3
9 8	" 1 2	7 6 . 4
9 9	" 1 3	8 1 . 7

【0 1 8 1】

上記実施例 3、9、1 1、1 2 にて合成したイオン会合体結晶性物質でなる重合開始剤が、環状シロキサン類とエポキシ樹脂の混合状態においても、光照射後、加熱を行うことにより重合反応が進行することを証明するため、下記実施例 10



0~107の表 1 2 及び 1 3 に硬化物のゲル分率を示した。

【0182】

【実施例 100~107】

実施例 87 と同様の方法でドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D6) (環状シロキサン) と水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の混合物から調製した試験片を用い、 $2000\text{ mJ/cm}^2$  光照射した際の塗布膜のゲル分率を表 1 2 に示した。更に、この光照射した試験片を恒温槽を用いて  $160^\circ\text{C}$  に設定した雰囲気中に 1 時間放置することによって加熱処理した後の塗布膜のゲル分率を表 1 3 に示す。

【0183】

【表 1 2】

実施例番号	開始剤	塗布膜ゲル分率 (%)
100	実施例 3	38.2
101	" 9	50.1
102	" 11	55.3
103	" 12	39.2

【0184】

【表 1 3】

実施例番号	開始剤	塗布膜ゲル分率 (%)
104	実施例 3	82.5
105	" 9	91.3
106	" 11	90.7
107	" 12	88.1

【0185】

【実施例 108~111】

これら実施例は、上記実施例 3、9、11、12 にて合成したイオン会合体結晶性物質でなる重合開始剤が、環状シロキサン類及びエポキシ化合物の混合物に対しても熱重合性を有することを示す。

【0186】

実施例 87 と同様の方法で、調液、作製した試験片を恒温槽を用い、 $180^\circ\text{C}$  に

設定した雰囲気中に2時間放置することによって加熱処理した後の塗布膜のゲル分率を表14に示す。

【0187】

【表14】

実施例 (番号)	開始剤	塗布膜ゲル分率*(%)
108	実施例 3	65.7
109	" 9	85.7
110	" 11	81.4
111	" 12	73.1

【0188】

【実施例112～135】

上記実施例3、9、11、12にて合成した各イオン会合体結晶性物質でなる重合開始剤の存在下で、カチオン重合性有機物質に対して光照射した際に得られた硬化物の硬化膜厚、及び光照射プラス加熱した際に得られた硬化物のゲル分率を、それぞれ表15、16に示す。

【0189】

フェノールノボラックタイプ、ビスフェノールFタイプ、水添ビスフェノールAタイプの各エポキシ化合物を用い、固形分97%になるようにメチルエチルケトンに溶解させた各重合開始剤を、樹脂100重量部当たり、実施例3及び12のものでは1重量部、実施例9及び11のものでは0.7重量部、更にジベンソベン（増感剤）を2重量部加え、混合、攪拌し、分散させた。内径5mmφ、直径20mmの褐色ガラス製円筒容器に底部より10mmの厚さになるよう調製溶液を投入し、試験片とした。さらに、この試験片に上部液面より光照射（8000mJ/cm<sup>2</sup>）を行った後、容器を破断し、硬化物の膜厚をシックネスゲージを用い測定した。測定結果を表15に示す。

【0190】

上記同様、調液、作製した試験片に、光照射（8000mJ/cm<sup>2</sup>）を行った後、恒温槽を用い、160℃に設定した雰囲気中に1時間放置した。容器（試験片）より取り出した硬化物（5mmφ×10mmのバルク）のゲル分率を表16に示す。

【0 1 9 1】

【表 1 5】

実施例(番号)	エポキシ樹脂	開始剤	硬化膜厚 (mm)
1 1 2	フェノールボラックタイプ	実施例 3	0.9 8
1 1 3	"	" 9	1.0 9
1 1 4	"	" 1 1	1.7 3
1 1 5	"	" 1 2	1.2 5
1 1 6	ビスフェノールFタイプ	" 3	1.2 5
1 1 7	"	" 9	1.5 1
1 1 8	"	" 1 1	2.3 1
1 1 9	"	" 1 2	1.1 8
1 2 0	水添ビスフェノールAタイプ	" 3	1.3 5
1 2 1	"	" 9	2.0 2
1 2 2	"	" 1 1	2.4 3
1 2 3	"	" 1 2	1.9 1

【0 1 9 2】

【表 1 6】

実施例(番号)	エポキシ樹脂	開始剤	ゲル分率 (%)
1 2 4	フェノールボラックタイプ	実施例 3	9 6.2
1 2 5	"	" 9	9 7.9
1 2 6	"	" 1 1	9 8.1
1 2 7	"	" 1 2	9 8.3
1 2 8	ビスフェノールFタイプ	" 3	9 5.4
1 2 9	"	" 9	9 7.8
1 3 0	"	" 1 1	9 7.9
1 3 1	"	" 1 2	9 6.5
1 3 2	水添ビスフェノールAタイプ	" 3	9 6.9
1 3 3	"	" 9	9 8.4

1 3 4	"	"	1 1	9 8 . 9
1 3 5	"	"	1 2	9 7 . 1

【0 1 9 3】

【発明の効果】

本発明による重合開始剤は、カチオン重合性有機物質の重合に当たり、同一のイオン会合体結晶性物質で構成されるにもかかわらず、光重合性及び熱重合性の両方の能力を発揮する特異なものである。

【0 1 9 4】

特に、オルガノシロキサン光重合開始剤がこれまでほとんど無いことからみて、極めて有用である。

【0 1 9 5】

さらに、同一の重合開始剤が光重合性及び熱重合性の両方の能力を有することから、実用に際し、光照射での硬化は勿論、光の当たらない陰の部分や、光の届かない深部の硬化が、光照射後に、加熱すること（光重合プラス熱重合）によって可能になるとの利点が見られる。これは、従来は光重合及び熱重合の併用に際しては、モノマー自体を変成させる、たとえばオルガノシロキサンにエポキシ基を含有させる等の手段によって可能であったことに比べて大きな利点である。

【0 1 9 6】

また、同一の重合開始剤が、複数のカチオン重合性有機物質（エポキシ化合物、オルガノシロキサン化合物等）にほぼ同等に作用するため、反応基の異なる複数種類の化合物の混合系に対しても作用を発揮できる。

【0 1 9 7】

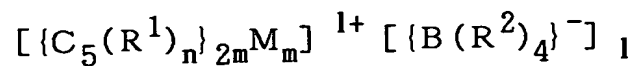
従って、本発明による重合開始剤の利用により、カチオン重合性有機物質の用途及び利用方法が拡大される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カチオン重合性有機物質の重合反応において光重合性だけでなく、熱重合性の両方の能力を発揮できる特異な性質を有するイオン会合体結晶性物質を提供する。

【解決手段】 一般式 (I)



で表される。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第024294号
受付番号	59900272238
書類名	手続補正書
担当官	岡田 敦 7279
作成日	平成11年 5月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年 3月25日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [391062573]

1. 変更年月日 1997年 7月30日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都新宿区富久町16-5 新宿高砂ビル

氏 名 オーテックス株式会社

---



• • • •

• •

• •

•